

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 3. September 1935

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
HEINRICH MENZEL-Dresden: Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze. IX. Das System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ . Unter Mitarbeit von H. SCHULZ, L. SIEG und M. VOIGT. Mit 6 Figuren im Text. (9. Juli 1935.) . . . . .	1
HEINRICH MENZEL-Dresden: Nachtrag zu Abh. VIII der Reihe: Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze. Das System $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . (9. Juli 1935.) . . . . .	23
G. TAMMANN-Göttingen: Der Einfluß des Erhitzens eines Nickelkatalysators auf seine Fähigkeit, die Umwandlung des Parawasserstoffs zu beschleunigen, und die Abhängigkeit der Pyrophorität des Nickels von der Erhitzungstemperatur. Mit einer Figur im Text. (28. Juni 1935.) . . . . .	25
F. J. GARRICK-Leeds: Reinigung und Analyse von Purpureo-Kobaltchlorid. (7. Juni 1935.) . . . . .	27
ROBERT SCHWARZ und HANS STRIEBICH-Königsberg (Pr.): Über die Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Ammoniak. Mit einer Figur im Text. (24. Juni 1935.) . . . . .	29
Á. v. KISS und I. BOSSÁNYI-Szeged (Ungarn): Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in wäßrigen Nichteletrolytlösungen. (1. Juli 1935.) . . . . .	33
Á. v. KISS und A. URMÁNCZY-Szeged (Ungarn): Über den Mechanismus von Reaktionen, bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren. Mit 3 Figuren im Text. (1. Juli 1935.) . . . . .	40
FRIEDRICH WEIBKE und JOACHIM LAAR-Hannover: Über die niederen Sulfide des Palladiums. Das Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS. Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL. Mit 10 Figuren im Text. (11. Juli 1935.) . . . . .	49
O. SCHMITZ-DUMONT und ST. PATERAS-Bonn: Über komplexe Pyrrylo- und Indylsalze. Mit 2 Figuren im Text. (12. Juli 1935.) . . . . .	62
OTTO HÜLSMANN und WILHELM BILTZ-Hannover-Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 65. Tensionsanalyse des Systems CoS-CoS <sub>2</sub> . Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL. Mit 3 Figuren im Text. (8. Juli 1935.) . . . . .	73
A. H. NIELSEN-Kopenhagen: Das $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ . (25. Juli 1935.) . . . . .	84
HAARON HARALDSEN - Danzig - Langfuhr: Magnetochemische Untersuchungen. XVI. Magnetische Untersuchungen im System CoS-CoS <sub>2</sub> . Mit 3 Figuren im Text. (8. Juni 1935.) . . . . .	85
H. BRINTZINGER und W. ECKARDT-Jena: Oxalatverbindungen. (19. Juli 1935.) . . . . .	93
H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT-Jena: Die Molybdänsäure- und Wolframsäureionen bei variierender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Mit 2 Figuren im Text. (19. Juli 1935.) . . . . .	97
H. BRINTZINGER und J. WALLACH-Jena: Die in alkalischen Lösungen existierenden Polyvanadationen. (19. Juli 1935.) . . . . .	103
M. STRAUMANIS und A. CIRULIS-Riga: Über das gelbe Kupfer(1)-Oxyd. (13. Juli 1935.) . . . . .	107

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- H. BRINTZINGER und H. OSSWALD: Komplexe Ammine dreiwertiger Metalle. (5. August 1935.)
- H. BRINTZINGER und H. OSSWALD: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. II. Mitteilung: Komplexe Sulfato- und Oxalatverbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen. (5. August 1935.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 224, Heft 1

3. September 1935

Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze. IX.<sup>1)</sup>

## Das System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>

Von HEINRICH MENZEL

unter Mitarbeit von H. SCHULZ, L. SIEG und M. VOIGT

Mit 6 Figuren im Text

Die Hydrate des Natriumbiborates und die sich zwischen ihnen abspielenden Ent- und Anwässerungsvorgänge beanspruchen in mehrfacher Hinsicht Interesse. Als Hilfsstoff der Technik ist das Zehnhydrat, der Borax, genugsam bekannt, und die Borax verbrauchenden Industrien haben bei ihren Ansätzen den Verwitterungserscheinungen ihrer Boraxvorräte Rechnung zu tragen. Andererseits leistet das Zehnhydrat bekanntlich im Laboratorium als Urtitersubstanz zur Einstellung von Säuren und als Grundsubstanz zur Herstellung von Pufferlösungen wertvolle Dienste; zu beiden Zwecken muß es rein und auf formelgerechten Wassergehalt dargestellt werden. Weniger bekannt ist wohl aber, daß ein 1926 in Kalifornien in großen Lagern entdecktes mineralisches Biborat-4-hydrat, der Kernit oder Rasorit, heute überhaupt zum wichtigsten Rohstoff für die gesamte Borsäure- und Boraxerzeugung geworden ist und die bisherigen Rohmaterialien, Calciumborate wie Boronatrocalcit, Pandemit, Colemanit u. a. größtenteils aus der Boraxindustrie verdrängt hat.

Als definierte kristalline Hydratstufen des Natriumbiborats sind bekannt: das Zehnhydrat, das Fünfhydrat, der sog. „oktaedrische“ oder Juwelierborax, das erwähnte natürliche, aber, soweit die chemische Literatur erkennen läßt, bisher noch nicht künstlich dargestellte Vierhydrat Kernit und das Anhydrid. Weiterhin sind als Entwässerungsstufen genannt, wenn auch nicht studiert worden, ein Dihydrat und ein Monohydrat. Die ältere Literatur über das Entwässerungsverhalten des Borax wird in gewohnter Gründlichkeit

<sup>1)</sup> Nr. VIII: Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 49.

<sup>2)</sup> Zum Teil vorgetragen auf der Tagung der mittel- und ostdeutschen Chemiedozenten, Breslau Oktober 1933; hierüber ein, allerdings verstümmeltes Referat in Z. angew. Chemie **46** (1933), 747.

in der 8. Aufl. von GMELIN's Handbuch, Bd. Natrium, verzeichnet. Für die vorliegende Arbeit sind folgende Feststellungen neueren Datums von Bedeutung.

Nach I. M. KOLTHOFF<sup>1)</sup> wird Zehnhidrat durch Erhitzen auf dem Wasserbad in Fünfhidrat übergeführt; bis 200° bleibt ein Monohidrat beständig, und das letzte Wassermolekül wird vollständig bei 400—450° ausgetrieben. Auf die von KOLTHOFF vorgeschlagene Darstellung formelgerechten Zehnhydrates: vorsichtige Trocknung eines mehrfach umkristallisierten Produktes über dem Dampfdruckpuffersystem  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ges. Lösung}$  — kommen wir im folgenden zurück.

Eine auffällige Beobachtung hat Verf.<sup>2)</sup> 1927 kurz mitgeteilt: Entwässert man frisch umkristallisiertes Zehnhidrat im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator auf etwa 3 Restmol Wasser herunter, so gibt sich das Durchlaufen der Fünfhidratstufe weder in der zeitlichen Entwässerungskurve, noch im Röntgenbild der Rückstände zu erkennen; vielmehr zeigen diese auch bei 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  noch deutlich die Interferenzen des Zehnhydrates.

Zersetzungsdrucke an Biborathydraten sind — abgesehen von älteren, weniger systematischen Messungen von LESCOEUR<sup>3)</sup> — wohl erstmalig von HACKSPILL und KIEFFER<sup>4)</sup> untersucht worden. Allerdings verzeichnet die von beiden Autoren ausgearbeitete und mannigfach angewandte Meßmethodik (wie Verf. schon bei anderer Gelegenheit<sup>5)</sup> hervorheben mußte!) keine Gleichgewichtsdrucke, sondern letzten Endes Zersetzungsgeschwindigkeiten im Gegensatz zu den üblichen isothermen bzw. isobaren Abbauverfahren. An Zehn-, Fünfhidrat und Kernit werden solche Messungen angestellt, die jedoch, wie unten zu zeigen ist, über die Beziehungen zwischen den einzelnen Hydratstufen noch keine erschöpfende Auskunft geben.

RAKUSIN und BRODSKI<sup>6)</sup> teilen im Rahmen mehrerer Arbeiten über die Verwitterung von Salzhydraten einige Beobachtungen mit, so die Beständigkeit des Zehnhydrates bei längerem Lagern an der Luft, die ausbleibende Wiederbewässerung von Mono- und Pentahydrat u. a. Diese Angaben treffen freilich nur — und zum Teil nur angenähert — unter bestimmten Voraussetzungen auf den Einzelfall zu, und die verallgemeinerten Aussagen über Irreversibilität der Boraxentwässerung und über Stabilität der einzelnen Hydratstufen sind nach dem vorgebrachten Versuchsmaterial, wie wir zeigen werden, noch nicht gerechtfertigt.

Im Gegensatz zu den russischen Autoren stellen H. LEHMANN und M. SCHULZE<sup>7)</sup> beim Verwittern von technischem Borax an der Luft beträchtliche Wasserverluste fest, andererseits die Wiederanwässerung einer Abbaustufe mit etwa  $4\text{H}_2\text{O}$  bis hinauf zum Zehnhidrat. Vor allem bemerkenswert — und schein-

<sup>1)</sup> I. M. KOLTHOFF, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 1447.

<sup>2)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 72.

<sup>3)</sup> H. LESCOEUR, Ann. chim. phys. (7) **9** (1896), 545.

<sup>4)</sup> L. HACKSPILL u. A. P. KIEFFER, Ann. chim. phys. (10) **14** (1930), 227; Chim. et Ind. **25** (1931), 520; Helv. chim. acta **XVI** (1933), 1104.

<sup>5)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 1.

<sup>6)</sup> M. A. RAKUSIN u. D. A. BRODSKI, Z. angew. Chemie **39** (1926), 1345; **40** (1927), 110, 836, 967; Metallbörse **18** (1928), 2357.

<sup>7)</sup> H. LEHMANN u. M. SCHULZE, Ber. dtsch. keram. Ges. **16** (1935), 8.

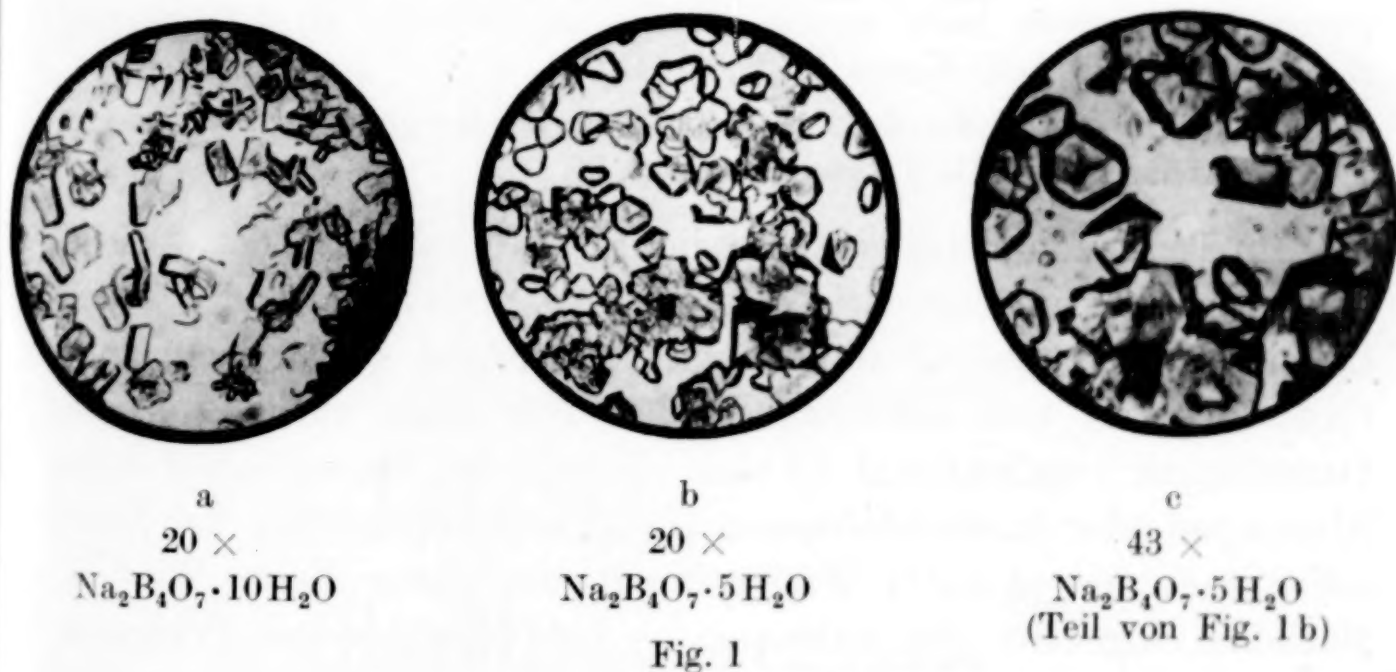


ber im Widerspruch zu vorgenannten Erfahrungen des Verf.<sup>1)</sup> — ist die Beobachtung, daß ein stark verwitterter technischer Borax das Gitterbild des Fünfhydrates liefert.

Im ganzen genommen zeigt die bisherige Kenntnis eines so gebräuchlichen Salzes wie Borax viele Lücken und Widersprüche, deren Ausfüllung bzw. Aufklärung die folgenden Studien am  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ -system bezwecken.

#### Biborathydrate als Bodenkörper wäßriger Lösungen

Die Gleichgewichte Bodenkörper-Lösung sind für  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  bis  $100^\circ$  seit längerem festgestellt. Die Löslichkeitskurve zeigt zwei ansteigende Äste, im Schnitt ( $60,1^\circ$ ) den Umwandlungspunkt  $10 \rightleftharpoons 5$ -hydrat. Ein Gemisch Fünfhydrat-Bodenkörper + Lösung läßt sich unschwer ins metastabile Gebiet, auf Zimmertemperatur unterkühlen. Beim Impfen des Systems mit einem Zehnhydratkriställchen kann man unter dem Mikroskop in kurzer Zeit geradezu modellmäßig das Wachsen der stabilen Zehnhydratphase (monokline Prismen, Fig. 1a) unter gleichzeitigem Inlösungsgehen der metastabilen, daher



leichter löslichen Fünfhydratkristalle (trigonale, oktaederähnliche Formen, Fig. 1b, c) verfolgen; Näheres über diesen instruktiven Versuch ist vom Verf. andernorts beschrieben und abgebildet worden<sup>2)</sup>.

Über die Verhältnisse von  $100^\circ$  aufwärts liegen nur wenige und unsichere Angaben vor; so schließt JÄNECKE<sup>3)</sup> aus Druckmessungen

<sup>1)</sup> H. MENZEL, l. c.

<sup>2)</sup> H. MENZEL, Sitzungsber. u. Abhandl. d. Naturwiss. Gesellsch. Isis, Dresden, Festschrift 1934, 204.

<sup>3)</sup> E. JÄNECKE, Z. phys. Chem. 90 (1915), 271.

auf die Umwandlung des Fünfhydrates in ein Zweihydrat noch unterhalb  $118^{\circ}$ . Daß hier aber wohl kein Zweihydrat entsteht, daß überhaupt schon unterhalb  $100^{\circ}$  Fünfhydrat nicht mehr stabil gegenüber seiner Mutterlauge ist, lehrten uns eingehende Untersuchungen in dem experimentell etwas weniger zugänglichen Bereich zwischen  $75$  und  $140^{\circ}$ , die uns auch zur Synthese des Kernits führten. Hierüber soll aber erst in der folgenden Abhandlung dieser Reihe berichtet werden.

### Das Entwässerungsverhalten des Zehnhydrates

Ausgangsmaterial: Ein mehrfach umkristallisierter und über zerfließendem  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf genauen Wassergehalt einregulierter Borax.

Analysenmethoden:  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Titration, wie schon früher<sup>1)</sup> beschrieben;  $\text{H}_2\text{O}$  als Differenz; zu allermeist reichte bei unseren Versuchsreihen die Alkalititration auf Anhydridgehalt bzw. die gewichtsmäßige Ermittlung der Wasserverluste hin.

Alle Debyeaufnahmen sind im Röntgenlaboratorium der Dresdner Hochschule (Prof. WIEDMANN) von den Herren Studienassessor KLÖTZER und OTTO in dankenswertester Weise vorgenommen worden (Leißkammer,  $2r = 57,3$  mm; Cu-K-Strahlung, Mark- oder Schleederöhrchen). Fig. 2 gibt einige der Debyeogramme schematisch nach unserer Ausmessung wieder:  $R_1$  = Zehnhydrat;  $R_2$  = Fünfhydrat;  $R_3$  = Kernit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Betreffend der Form der benutzten Tensieudiometer vgl. die vorangehende Abhandlung VIII<sup>2)</sup> dieser Reihe, S. 61.

Im Tensieudiometer gab ein reines, frisch umkristallisiertes Zehnhydrat bei  $20^{\circ}$  zunächst kleine Reste event. noch anhaftender Feuchtigkeit (Mutterlauge) ab und entwickelte sodann selbst nach langer Expositionszeit von mehreren Wochen nur einen auffällig kleinen Dampfdruck von maximal  $1,6$  mm. Wurde der Wasserdampf durch Abpumpen oder durch Absorption ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) entfernt, so stieg der Druck selbst nach ausgedehnter Wartezeit auf nur wieder diesen Wert an. Nachdem wir aber die Substanz — bei verschlossenen Volumengefäßen — auf etwa  $50^{\circ}$  erhitzten, „ausschmorten“ (hierbei mit Fleiß unter dem Umwandlungspunkt  $60^{\circ}$  bleibend), bis sie etwa  $14$  oder  $15$  mm im Rohrsystem lieferte, und dann sofort unter Öffnung der Volumengefäße auf  $20,0^{\circ}$  Badtemperatur zurückkehrten, stellte sich nunmehr ein Druck von wenig über  $10$  mm ein —  $10,0$  mm bei  $19,8^{\circ}$  —, und bei diesem konstanten Druck konnte der Bodenkörper isotherm, und also isobar bei  $19,8^{\circ}$ , bis zur Fünfhydratstufe abgebaut werden.

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 2ff.

<sup>2)</sup> l. c.



Die Druckeinstellungen wurden teils „von oben“, teils „von unten“ vorgenommen; sie erforderten bis zur Konstanz wenige Tage. War der Restwassergehalt von 5 Mol erreicht, sank der Druck stark ab bzw.

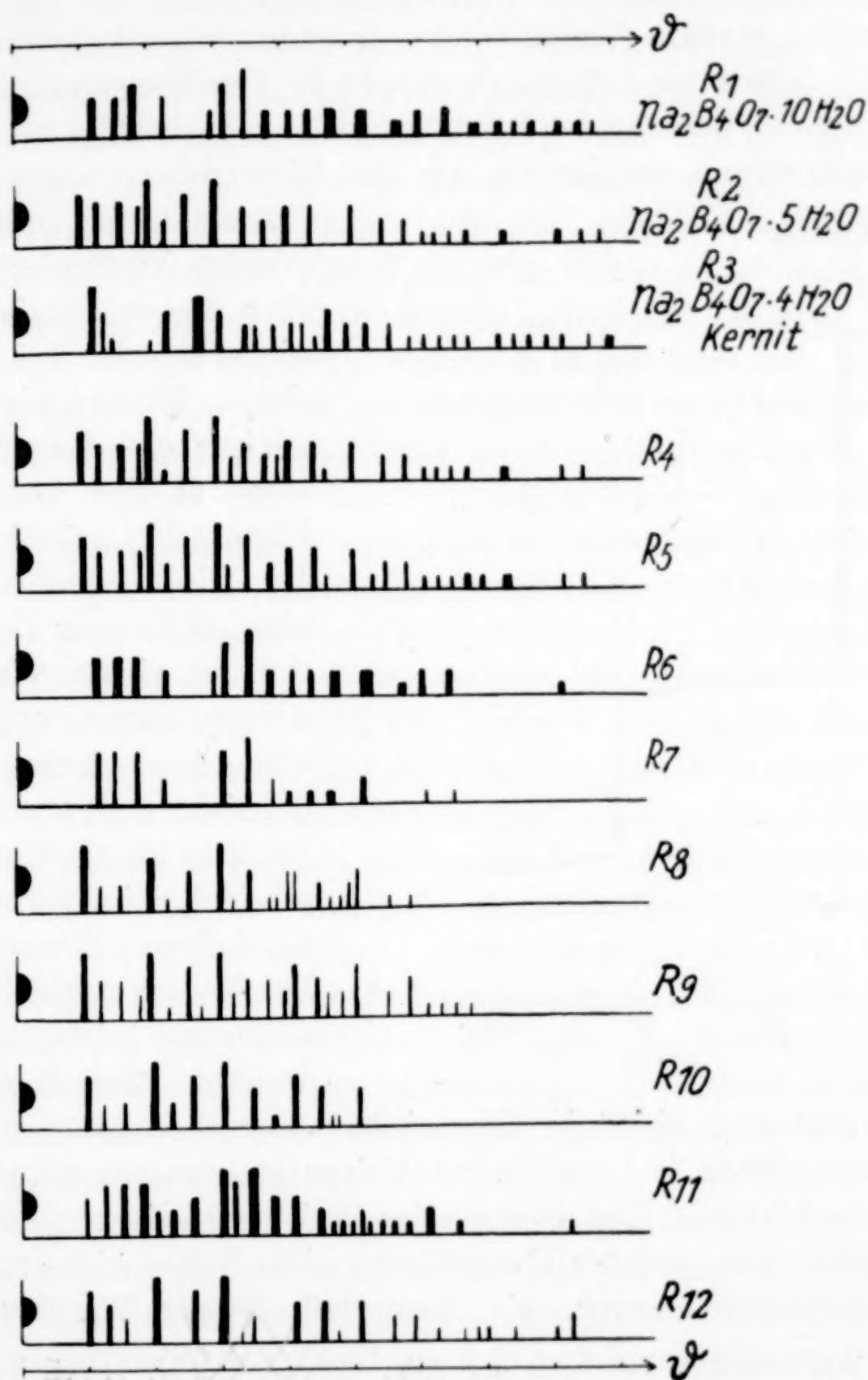


Fig. 2

mußte, um weiter isobar bei 10 mm abzubauen, die Temperatur entsprechend gesteigert werden. Der erste Teil der Kurve Fig. 3 gibt den Verlauf der 10 mm-Temperaturen wieder; für den Vorgang  $10 \rightarrow 5$ -hydrat haben wir den modellmäßig einfachen Fall des

treppenförmigen Abbaus zwischen zwei kristallinen, ineinander nicht löslichen Phasen vor uns; das Abbauprodukt bei  $5\text{H}_2\text{O}$  ist röntgenographisch identisch mit dem oberhalb  $60^\circ$  aus Biboratlösung kristallisierten Pentahydrat (vgl. Fig. 2,  $R_4$ ).

Das eigenartige Verhalten des frischen, ungeschmorten Zehnhydrates faßten wir anfangs als eine bloße Verzögerungserscheinung auf, wie sie an unverletzten Kristallen vielfach beobachtet worden ist. Zur Nachprüfung vermischten wir das feinzerriebene ungeschmorte

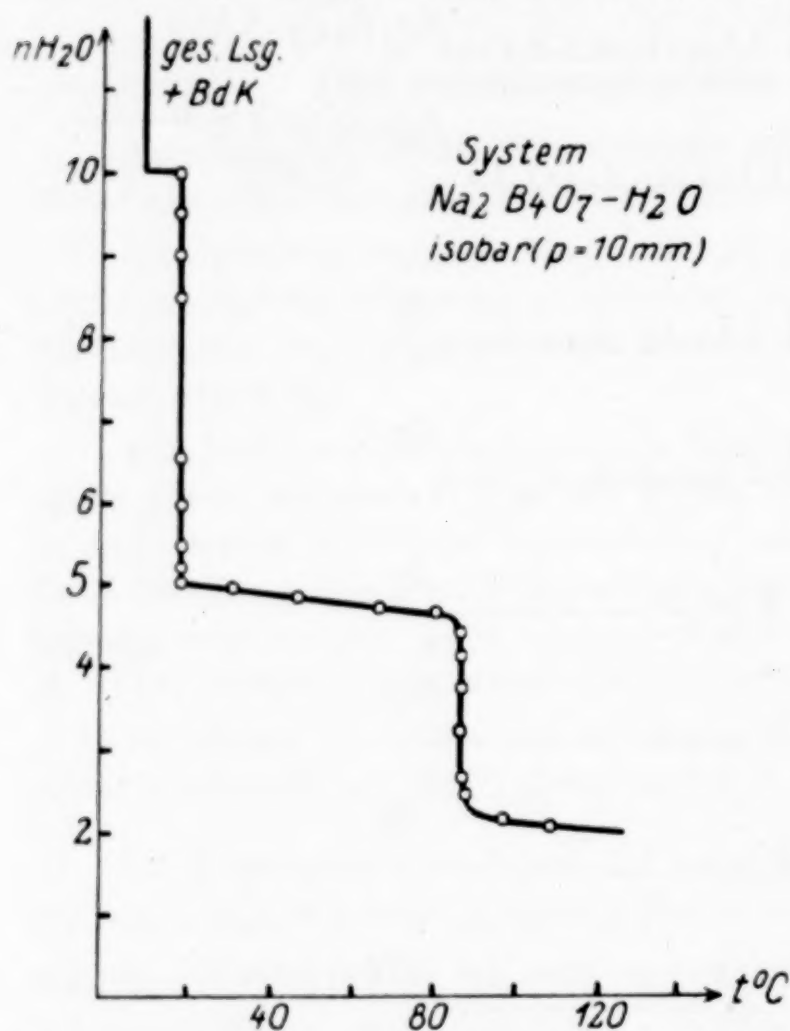


Fig. 3

Präparat innig mit ebensolchem Fünfhidrat; auch über diesem Gemisch entwickelten sich bei  $20^\circ$  in einigen Wochen wieder nur weniger als 2 mm. Dies wies auf eine andere Erklärung hin, nämlich, daß die wiederkehrenden wenigen Millimeter Druckeinstellung einem wirklichen Abbauvorgang am ungeschmorte Borax zugehören, der sich vom normalen Abbau zum Fünfhidrat unterscheidet. Nimmt man etwa an, daß vom Biborat außer Fünfhidrat noch eine wasserärmere, kristalline x-Hydratstufe existiert und daß

Zehnhidrat auch direkt in diese niedere übergehen kann, wäre der Zersetzungsdruck  $10 \rightarrow x$ -Hydrat kleiner zu erwarten als derjenige für  $10 \rightarrow 5$ -hydrat. Das geht aus der Beziehung zwischen den innerhalb dreier verschiedener Hydratstufen eines Salzes wirksamen Dissoziationsdrücken hervor, die theoretisch bereits Wl. OSTWALD<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wl. OSTWALD, Lehrbuch der Allg. Chemie, Bd. II, 1. Teil Verwandtschaftslehre, 1911, S. 538. Nach der OSTWALD'schen Gesetzmäßigkeit:  $p_1^{h-m} \cdot p_2^{m-n} = p_3^{h-n}$ , worin mit  $h, m, n$  die Hydratzahlen der höheren, mittleren, niederen Stufe, mit  $p_1, p_2, p_3$  die Tensionen der drei Stufenvorgänge bezeichnet werden, muß, da  $p_1$  und  $p_2$  verschieden und in der Regel  $p_1 > p_2, p_3$  zwischen beiden anderen Drücken liegen und damit kleiner als  $p_1$  sein. Diese wenig bekannte Beziehung hat ihr Analogon in der bekannten LUTHER'schen Regel für die Normalpotentiale zwischen drei Wertigkeitsstufen eines Elementes.



hergeleitet hat, ohne sie allerdings experimentell zu belegen. Unter Anwendung dieser Vorstellung wäre als Abbauprodukt des ungeschmorten Borax ein niedrigeres Hydrat als Fünfhydrat anzunehmen; für dessen Erfassung wäre aber der Prozeß im Tensimeter zu langsam verlaufen. Wir entwässerten daher das ungeschmorte Salz beschleunigt bei Zimmertemperatur, also annähernd isotherm, im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; teils ohne, teils unter Vakuum. Nach rascherer Abgabe von 55—60% des enthaltenen Wassers verzögert sich die weitere Trocknung und erreicht nach 12 Monaten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Vakuum einen praktischen Endzustand mit etwa 3 Mol, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum mit etwa 1,8 Mol Restwasser. Parallelversuche wurden mit geschmortem, d. h. auf  $50^\circ$  in geschlossenem Gefäß vorgetempertem Material durchgeführt; dabei fiel immerhin auf, daß unter sonst gleichen Bedingungen das geschmorte Produkt gegen Ende viel träger Wasser abgibt und zum Schluß bei etwas höherem Wassergehalt verharret als das ungeschmorte; z. B. über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ohne Vakuum nach 260 Tagen  $3,04\text{H}_2\text{O}$  gegenüber 2,39 Mol. Viel wichtiger sind die strukturellen Unterschiede: Im Zwischenstadium mit  $5\text{H}_2\text{O}$  brutto zeigt der geschmorte Borax eindeutig das Röntgenbild ( $R_5$ , Fig. 2) des Pentahydrats; hier führte der Abbau wieder normal über das 5-hydrat, und der weitere Verlauf entsprach dem Abbau dieses letzteren (vgl. unten!). Das Endprodukt mit  $3\text{H}_2\text{O}$  brutto zeigt noch abklingend Pentahydratlinien inmitten diffuser Schwärzung und läßt auf einen amorphen Hauptbestandteil schließen. Der ungeschmorte Borax hingegen zeigt im Abbau stadium  $5\text{H}_2\text{O}$  keinerlei Pentahydratinterferenzen ( $R_6$ ), sondern deutlich, wenn auch leicht verschleiert, die Linien des Zehnhydrates, bei  $3\text{H}_2\text{O}$  sind diese in der diffusen Schwärzung noch wohl erkennbar ( $R_7$ ), kaum mehr aber bei 2 Mol Restwasser, der Bodenkörper ist dann praktisch amorph geworden.

Damit ist erkannt, daß der ungeschmorte Borax einen grundsätzlich anderen Abbauweg zurücklegt als der angetemperte. Der normale, über kristallines Fünfhydrat zu niederen Stufen führende soll im folgenden als der „stabile Abbau“ bezeichnet werden, zum Unterschied vom „instabilen“ Weg des ungeschmorten Salzes.

Hinsichtlich der Natur des „instabilen“ Abbauproduktes bestehen, da kein neues Gitterbild zutage tritt, nur zwei Möglichkeiten: entweder hat es eine Pseudostruktur nach Zehnhydrat, oder — und viel wahrscheinlicher, da im Lauf der Entwässerung ohnehin die Zehnhydratinterferenzen schwinden — es ist amorph. Dann rühren

die in den Stadien mit 5 und mit 3 Restmol beobachteten Zehnhydratlinien von noch unverändertem Ausgangsprodukt her, und die amorphe Abbauphase muß entsprechend wasserärmer sein als etwa Fünfhydrat, ohne daß über ihre Hydratzahl, sofern überhaupt ein stöchiometrisches Hydrat vorliegt, aus diesen Versuchen etwas erfahren werden könnte.

Der Abbau des kristallinen Fünfhydrates läuft, wie noch gezeigt wird, auf ein amorphes Zweihydrat hin. Ob diese Stufe identisch ist mit dem Endprodukt des „instabilen“ Zehnhydratabbaues, kann bei der negativen Auskunft der („amorphen“) Röntgenogramme nicht festgestellt werden und ist überdies unwahrscheinlich; denn bei zwei amorphen Gebilden gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, aber abweichender Bildungsbedingungen ist mit strukturellen und energetischen Differenzierungen zu rechnen. So muß auf eine auch nur qualitative Anwendung der OSTWALD'schen Dampfdruckbeziehung, die ja nur für drei definierte kristalline Hydratstufen gelten kann, verzichtet werden. Die Feststellung eines instabilen amorphen Abbauproduktes, energiereicher als ein entsprechendes kristallines, reicht aber hin, den verhältnismäßig geringen Reaktionsdruck des „instabilen“ Prozesses zu erklären.

Wir untersuchten weiter, ob der „instabile“ Abbau reversibel ist, d. h. ob der restliche Bodenkörper beim Vorlegen dosierter Wasserdampfdrucke direkt Zehnhydrat zurückbildet, ohne kristallines Fünfhydrat zu durchlaufen. Ein Produkt mit 2,87  $\text{H}_2\text{O}$  (Zehnhydratlinien im Röntgenbild erkennbar!) wurde über gesättigte NaBr-Lösung ( $p^{20^\circ} = 10,4 \text{ mm}$ ) auf 5,13 Mol ( $R_8$ ) und eines von 1,75  $\text{H}_2\text{O}$  auf 3,59 Mol angewässert; das Röntgendiagramm zeigt in beiden Fällen scharf das Pentahydratgitter, und ebenso ein Rückstand mit anfangs 3,85  $\text{H}_2\text{O}$ , angewässert über gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ( $p^{20^\circ} = 5,3 \text{ mm}$ ) auf 4,61  $\text{H}_2\text{O}$  ( $R_9$ ). Weiterhin wurde das instabile System mit 3,85  $\text{H}_2\text{O}$  (und Zehnhydratinterferenzen!) vier Tage lang in dicht angefülltem und zugeschmolzenem Glasrohr auf  $50^\circ$ , der sonst benutzten Schmortemperatur, getempert und zeigte hernach, wenn auch verschleiert, das Gitterbild des Fünfhydrates ( $R_{10}$ ). Das „instabile“ Abbau-system kristallisiert also bei dieser geringen Temperatursteigerung bereits in das „stabile“ um, und in Berührung mit einem Wasserdampfdruck, der den Reaktionsdruck des „instabilen“ Abbaus, erst recht aber die — bei Zimmertemperatur verschwindend kleine — Tension des kristallinen Pentahydrates übersteigt, wird im normalen Stufengang die wasserarme amorphe Phase zu kristallinem Fünfhydrat und erst dieses gegebenenfalls weiter zu Zehnhydrat aufgebaut.



Das Auftreten amorpher, daher instabiler niederer Hydrate, die dem freiwilligen Übergang in stabile, d. h. kristalline Stufen mehr oder weniger Widerstand bieten, unter kleinerem Dampfdruck, als ihn die Reaktion zwischen zwei kristallinen Bodenkörpern entwickelt, ist prinzipiell verschiedentlich von G. F. HÜTTIG<sup>1)</sup> diskutiert worden. Wenn bei allen heterogenen Reaktionen zwischen zwei kristallinen und der Dampfphase die niedere Stufe zunächst in der Phasengrenzfläche in einem instabilen Zustand von erhöhter Aktivität entsteht, der meist aber rasch unter Alterung und Kristallinwerden aus dem Reaktionsablauf ausscheidet, so bleibt beim Boraxabbau offenbar der primäre energiereichere Zustand des Abbauproduktes lange Zeit erhalten und schreibt den weiteren Verlauf vor. Daher kommt es auch, daß die mechanische Beimengung der stabilen inaktiven Abbaustufe, des Fünfhydrates, den „instabilen“ Ablauf noch nicht in den „stabilen“ umzulenken vermag, während durch Anschmoren die Primärstadien innerhalb der Phasengrenzfläche rasch in die Ordnung des Pentahydratgitters gedrängt werden und von da aus den weiteren Prozeß beherrschen. In gewissem Zusammenhang mit unseren Beobachtungen stehen auch die neuerlichen Feststellungen von R. FRICKE<sup>2)</sup> über den zeitlichen Anstieg der Zersetzungsdrucke, insbesondere von Oxydhydraten, der begründet wird mit einem vorerst energiereicheren Zustand — unvollkommeneren Ordnungsgrad — des bei verhältnismäßig tiefer Temperatur entstehenden Oxydgitters, der bei länger verfolgter Druckeinstellung allmählich in normalgeordnete Gitterverhältnisse übergeht. Allerdings liegen bei uns die Dinge insofern noch extremer, als die neugebildete Phase überhaupt während des ganzen Vorgangs amorph bleibt und sich bei Zimmertemperatur selbst nach vielen Monaten (vgl. Exsikkatorversuche) noch nicht freiwillig in das stabile Gittergefüge umlagert.

Mit diesen Abbauprozessen steht das Verhalten des Zehnhydrates bei der Behandlung mit Ammoniak in keinem erkennbaren Zusammenhang.

Beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak nach der bekannten W. BILTZschen<sup>3)</sup> Arbeitsweise werden nicht weniger als 9 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt; zugleich wird Ammoniak gebunden. Da wir zunächst nicht das Reaktionsprodukt selbst bei der Temperatur flüssigen Ammoniaks durch Tensimeterabbau erfassen, es viel-

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. angew. Chemie **41** (1928), 1034; Koll.-Ztschr. **58** (1932), 44.

<sup>2)</sup> R. FRICKE, Z. phys. Chem. A, **169** (1934), 152.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351; Z. Elektrochem. **33** (1927), 491.

mehr dem Gerät bei Zimmertemperatur zur Analyse entnehmen, ging ein Teil Ammoniak aus dem anscheinend sehr zersetzlichen Ammoniakat flüchtig, und nur maximal 1 Mol  $\text{NH}_3$  war neben 1 Mol Restwasser festzustellen. Bei weiterer Einwirkung flüssigen Ammoniaks (bis 65 Tage) machte sich, möglicherweise durch geringen Feuchtigkeitsgehalt des verwandten Ammoniaks trotz sorglicher Trocknung, ein langsamer Wiederanstieg des Wassers auf etwa 1,5 Mol, aber keine Zunahme des bei Zimmertemperatur festgehaltenen Ammoniaks bemerkbar.

In einem 2. Versuchsgang haben wir das Zehnhydrat erst mal ausgiebig mit  $\text{NH}_3$ -Gas vorbehandelt, um so die Hauptmenge Wasser zu entfernen, wobei die Masse auf der Fritte anfangs merklich feucht wurde und sich erwärmte. Die anschließende Extraktion mit flüssigem Ammoniak (bis 39 Tage) griff nun den Borax in nur viel schwächerem Maße an: das bei Zimmertemperatur entnommene Endprodukt enthielt maximal 0,2 Mol  $\text{NH}_3$ , hingegen noch etwa 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei allerdings bei  $-80^\circ$  ein höherer Ammoniakeinsbau vorausgegangen sein dürfte.

Bemerkenswert ist, daß beide Endprodukte trotz ihres stark unterschiedlichen Wassergehaltes das gleiche, mit dem des Pentahydrates übereinstimmende Röntgenbild liefern, sich also strukturell von Pentahydrat ableiten. Ob sich, wie vermutbar, im Grenzgehalt bei  $-80^\circ$  Wasser und Ammoniak zu 5 Mol ergänzen, wird künftig nachgeprüft werden.

Von diesen Erfahrungen aus lassen sich nunmehr praktisch-technische Fragen der Reindarstellung, Beständigkeit und Verwitterungsneigung des Borax beurteilen.

Zur Reindarstellung des Zehnhydrates als Urtiter- und Puffer-substanz hat — vgl. oben — KOLTHOFF die Trocknung des umkristallisierten Salzes über zerfließendem Bromnatrium vorgeschlagen. Soll ein solches Dampfdruckpuffersystem bei Zimmertemperatur irgendein Hydrat auf seinen formelgerechten Wassergehalt einregulieren, d. h. seiner Verwitterung wie seiner Wasseraufnahme gleichermaßen entgegenwirken, so muß in einem etwas weitergezogenen Temperaturbereich, etwa  $15-30^\circ$ , die Dampfdruck-Temperaturkurve des Trockenmittels zwischen der  $p$ - $t$ -Kurve seiner gesättigten Lösung (bzw. der Zersetzungsdrucke des nächsthöheren Hydrates) und der  $p$ - $t$ -Kurve seines Abbaudruckes verlaufen. Zur Beurteilung geeigneter Trockenmittel für Borax waren neben deren  $p$ - $t$ -Kurven diejenigen gesättigter Boraxlösung und der Abbaureaktionen des Zehnhydrates durch entsprechende Druckmessungen aufzustellen: Fig. 4.

System 10-Hydrat + gesättigte Lösung						
$t^\circ$	9,0	11,0	11,5	13,0	15,0	17,0
$p$ mm	8,5	9,8	10,1	11,2	12,8	(14,6)

Innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,1 mm übereinstimmend mit den Tensionen reinen Wassers, entsprechend der geringen Löslichkeit des Borax.



System  $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + gesättigte Lösung<sup>1)</sup>

$t^\circ$	14,9	17,4	19,4	20,0	21,5	23,6	26,0
$p$ mm	7,8	9,0	10,1	10,4	11,4	12,7	(14,5)

System  $\text{NaCl}$ , Saccharose + gesättigte Lösung

$t^\circ$	15,5	20,0	25,0
$p$ mm	9,2	12,5	(16,6)

Frühere Messungen von H. MENZEL und L. SIEG, vgl. Fußnote 1

„Stabiler“ Abbau  $10 \rightarrow 5$ -Hydrat

$t^\circ$	15,0	17,5	19,8	22,5	25,0
$p$ mm	7,0	8,5	10,0	12,0	14,0

Diese Wertepaare wurden im Rahmen des „stabilen“ Abbauversuches — vgl. oben — aufgenommen.

„Instabiler Abbau“  $10 \rightarrow x$ -Hydrat

Die Kurve ist, weil nur 2 Punkte aufgenommen ( $20^\circ$ : 1,6 mm;  $25^\circ$ : 1,9 mm), lediglich roh angedeutet worden, dürfte dabei aber für die folgenden Betrachtungen ausreichen.

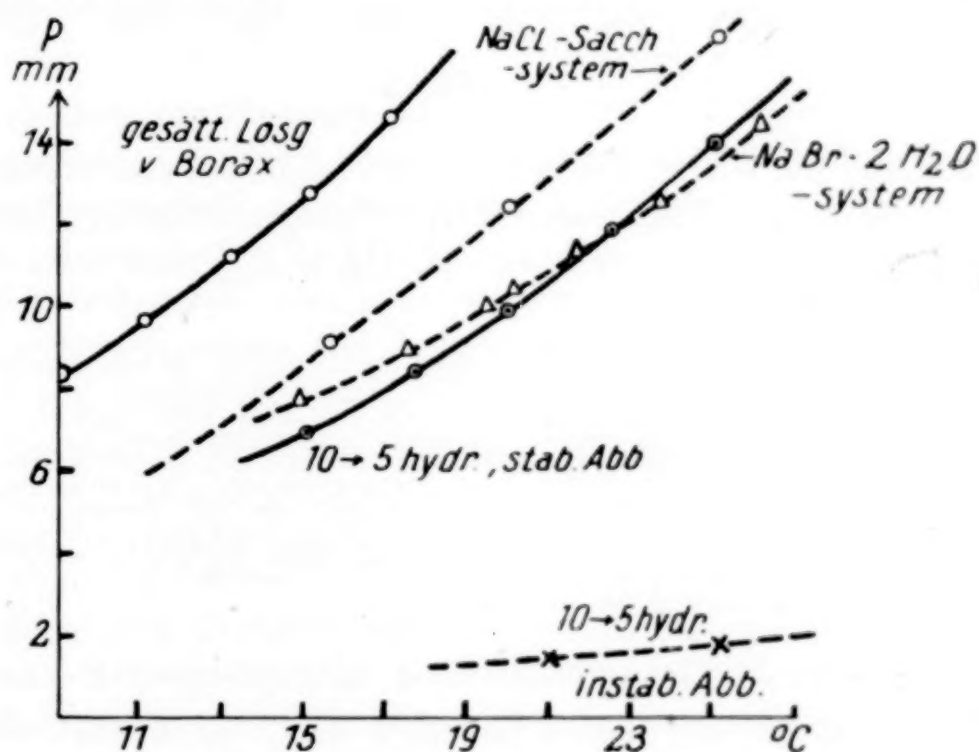


Fig. 4

Die  $p$ - $t$ -Kurve des  $\text{NaBr}$ -Systems läuft weit unterhalb der Kurve gesättigter Boraxlösung, vermag eine solche also vollständig zu festem Hydrat einzutrocknen. Sie liegt aber nur bis etwa  $22^\circ$  oberhalb der Kurve des „stabilen“  $10 \rightarrow 5$ -hydrat-Gleichgewichtes; von  $22^\circ$  aufwärts sind die Zersetzungsdrucke des Zehnhydrates größer als die Tensionen des  $\text{NaBr}$ -Puffersystems. Dieses wäre demnach, weil nur unterhalb  $22^\circ$  wirksam, gar nicht der geeignete Regulator für Borax. Anders das  $\text{NaCl}$ -Saccharosesystem: die  $p$ - $t$ -Werte liegen im

<sup>1)</sup> H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. 38 (1932), 292.

fraglichen Temperaturbereich genügend oberhalb der Abbaudrucke, so daß über diesem Dampfdruckpuffer kein Zehnhydration verwitern kann, etwaiges Fünfhydration aber regeneriert werden muß.

Diese Folgerungen werden durch zwei Versuchsreihen bestätigt, bei welchen 5-Hydration (Ausgangsprodukt mit 5,4  $\text{H}_2\text{O}$ ) über beiden Systemen im Vakuum-exsikkator aufbewahrt und die zeitliche Gewichtszunahme verfolgt und in Kurven (Fig. 5) wiedergegeben worden ist.

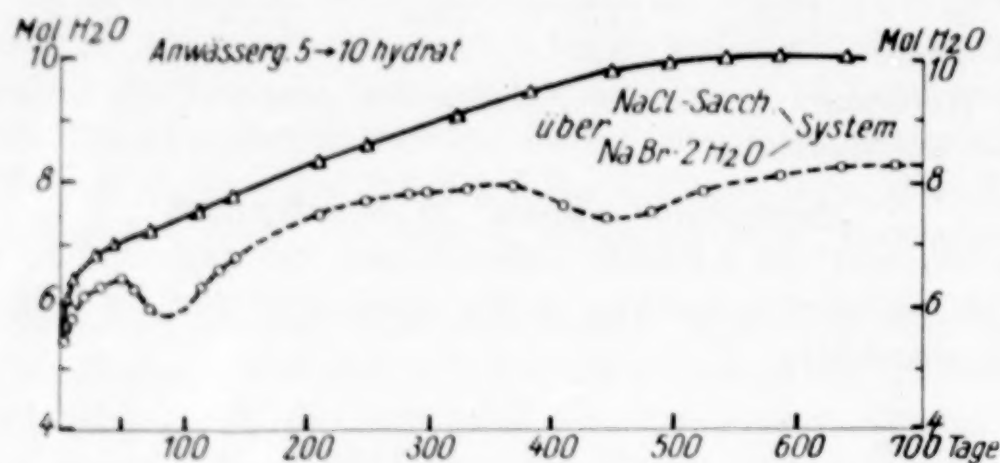


Fig. 5

Über dem NaCl-Saccharosesystem: langsame, aber stetige Anwässerung auf Zehnhydration zu. Im Stadium 7,5  $\text{H}_2\text{O}$  Röntgenaufnahme: Interferenzen von 5- und 10-Hydration, wie zu erwarten, vgl. Fig. 2  $R_{11}$ ; nach etwa 500 Tagen sind 10 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  erreicht.

Über dem NaBr-Puffer: Auf eine anfängliche Wasserzunahme folgen in den wärmsten Sommerwochen (nach etwa 80 und 450 Tagen), während deren die durchschnittliche Raumtemperatur  $22^\circ$  wesentlich überschritt, eine deutliche Wiederabnahme und in den Wintermonaten (wechselnde Raumheizung) häufigere Schwankungen, wonach also dies System nur bedingt, unterhalb  $22^\circ$ , zur Regeneration von Fünfhydration taugt.

Wenn sich NaBr·aq. dennoch allgemein zur Trocknung umkristallisierten Zehnhydration bewährt hat, so erklärt sich dies nach unseren Feststellungen zwanglos daraus, daß ein eben getrocknetes Zehnhydration bei Zimmertemperatur freiwillig, d. h. ohne Antemperung, nicht in Fünfhydration übergeht, sondern die „instabile“ Abbaurichtung einschlägt. Deren Zersetzungsdrucke liegen aber so tief unterhalb der Tensionen gesättigter NaBr-Lösung, daß letztere den Zehnhydrationabbau verhindert. So haben wir auch stets nach KOLTHOFF's Arbeitsweise in kurzer Expositionszeit einwandfreies Zehnhydration erhalten. Zur Prüfung, ob nicht aber in ausgedehnten Zeiträumen das „instabile“ Zerfallssystem dem „stabilen“ zustrebt, haben wir eine größere Portion „Einstellborax“ reichlich 3 Jahre über dem NaBr-Gemisch aufbewahrt und bei der Endtitration einer Durchschnittsprobe 53,6% Anhydrid und 46,4%  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 9,68 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , gefunden,



womit die generelle Brauchbarkeit dieses Trockenmittels in der Tat in Frage gestellt wird.

Andererseits haben wir feuchtes Zehnhydration binnen kurzer Zeit mit Erfolg über dem NaCl-Saccharosesystem getrocknet, schließlich sorgfältig bereiteten Einstellborax (10 g) über 12 Monate innerhalb üblicher Raumtemperaturschwankungen im NaCl-Saccharose-Exsikkator (Vakuum) exponiert; unter 14tägiger Kontrolle betrugen die maximalen Gewichts differenzen nur weniger als 0,02%! Daher möchten wir das NaCl-Saccharosesystem als unbedingt zuverlässigen Regulator für formelgerechtes Zehnhydration vorschlagen; ihm ließen sich unschwer noch andere Bodenkörper-Lösung-Systeme geeigneter *p-t*-Verhältnisse an die Seite stellen.

Nunmehr lassen sich auch widerspruchsvolle Angaben über das Verwitterungsverhalten von technischem Borax an der Luft aufklären.

Die Feststellung von RAKUSIN und BRODSKI<sup>1)</sup>, daß Zehnhydration bei mehrmonatlichem Lagern an der Luft nicht verwittert, ist ohne nähere Angabe der ungefähren Luftfeuchtigkeit nur beschränkt verwertbar. Bei hohen Wasserdampfgehalten, oberhalb der Reaktionsdrucke  $10 \rightarrow 5$ -Hydrat liegend, trifft dies Verhalten unbedingt zu, aber auch bei normalen, unterhalb der „stabilen“ Abbaudrucke gelegenen, sofern die Autoren von frisch umkristallisiertem, ungeschmortem Borax ausgingen, der ja freiwillig zunächst den „instabilen“ Abbau unter sehr geringer Druckäußerung eingeht. Eine spätere Angabe, daß die (in der Hitze vorgenommene) Dehydratation von Dekahydrat auf Pentahydration irreversibel sei, da Pentahydration an der Luft kaum Wasser aufnehme, ist ohne Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit wiederum reichlich unbestimmt und durch unsere Anwässerungsversuche über Dampfdruckpuffersystemen (vgl. oben) überholt. Überdies haben auch H. LEHMANN und M. SCHULZE<sup>2)</sup>, freilich unter Vorlegen des ziemlich hohen Dampfdruckes von 15 mm, Trocknungsprodukte mit etwa 4 Mol Restwasser unschwer zum Zehnhydration regenerieren können.

Bemerkenswert sind gegenüber RAKUSIN und BRODSKI<sup>1)</sup> die Befunde von LEHMANN und SCHULZE<sup>2)</sup> an technischem Borax: Nach 2 Jahren Lagern hat er etwa  $5\text{H}_2\text{O}$  verloren und zeigt das Gitterbild des Fünfhydration; frisch gelieferte Ware (deren Anfangszusammensetzung nicht angeführt ist) verwittert an der Luft in 135 Tagen auf einen Restwassergehalt von 4,4 Mol. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Handelsprodukt bei seiner Herstellung (etwa Trocknung der abgeschleuderten Kristalle im warmen Luftstrom) thermischen Einflüssen entsprechend unserem Anschmoren ausgesetzt war, die von

<sup>1)</sup> M. A. RAKUSIN u. D. A. BRODSKI, l. c.

<sup>2)</sup> H. LEHMANN u. M. SCHULZE, l. c.

vornherein Keime des Fünfhydrates erzeugten und damit die künftige Verwitterung in Richtung des stabilen Abbaus vorzeichneten. Überdies halten wir es für sehr wohl möglich, daß auch bei „ungeschmortem“ Borax in sehr langen Zeiträumen das instabile Zerfallssystem in das stabile übergeht und dieser somit zu Fünfhydrat verwittert. Wir haben beispielsweise Schaustücke von Boraxdrusen (von Kristallisationsbändern stammend) untersucht, die nach reichlich 10 Jahren offener Aufbewahrung unter Beibehaltung ihrer äußeren Kristallflächen vollständig kalziniert waren. Die leicht abbröckelnden verwitterten Zonen ergaben nur mehr 4,7 Mol Wassergehalt und das Fünfhydrat-Röntgenogramm (Fig. 2,  $R_{12}$ ).

#### Das Entwässerungsverhalten des Fünfhydrates

Zu diesen Versuchen dienten einmal (unter weiterem Abbau!) das beim „stabilen“ Zehnhydratabbau im Tensimeter erhaltene Fünfhydrat, andernteils eigens dargestellte Fünfhydratpräparate.

Zweckmäßige Darstellung: in größeren reinen Kristallen durch Eindunsten gesättigter Boraxlösung oberhalb  $60^{\circ}$ , oder in feinkörniger Kristallisation durch allmähliches Eintragen von Zehnhydratpulver in gesättigte Boraxlösung, am besten oberhalb  $70^{\circ}$ , wobei die Umwandlung in Fünfhydrat leicht an kleinen Proben mikroskopisch verfolgt werden kann (betreffend Kristallformen vgl. oben). Trotz Absaugens auf geheizter Nutsche und scharfen Abpressens verursachen die anhaftenden und beim Trocknen Zehnhydrat liefernden Reste Mutterlauge einen Bruttowassergehalt wenig über 5 Mol.

Der Verlauf des isobaren Abbaus im Tensimeter geht aus dem entsprechenden Stück der Kurve Fig. 3 hervor: Ziemlich genau von  $5\text{H}_2\text{O}$  ab starker Anstieg der 10 mm-Temperatur, die zwischen etwa 4,5 und 2,3 Mol auf etwa  $88^{\circ}$  ( $87,9^{\circ}$ ) konstant bleibt, um von da ab wieder stark zuzunehmen. Man erkennt einen wohlausgeprägten Stufenabbau vom Fünf- zu einem Zweihydrat, wobei — wie so häufig — die Ecken der Stufe merklich ausgerundet sind. Die Drucke stellten sich ziemlich langsam ein; anfangs immerhin im Lauf einiger Tage, mit Annäherung an das Zweihydrat erst nach einigen Wochen, selbst wenn durch vorübergehende Temperaturerhöhung (Anschmoren) ein Beschleunigen versucht wurde. Der Steilabfall bei  $88^{\circ}$  konnte jedenfalls in mehreren Versuchen gut reproduziert werden.

Der Restbodenkörper mit  $2\text{H}_2\text{O}$  ist röntgenographisch amorph (Fünfhydratlinien höchstens angedeutet), und Bedenken sind berechtigt, ob er überhaupt als ein bestimmtes Hydrat angesehen werden darf und, wenn dies, ob die 10 mm-Temperatur von rund  $88^{\circ}$  mehr als eine nur singuläre Bedeutung hat. In der Tat darf dieses



amorphe Zweihydrat als ein chemisches Individuum gelten. Wie unten zu zeigen ist, läßt es sich noch auf anderen Wegen (z. B. Xylole-entwässerung) genau darstellen; überdies erweist es bei der thermischen Weiterbehandlung eine merkliche Beständigkeit und läßt ein ausgeprägtes Stabilitätsbereich erkennen. Wenn es auch, weil amorph, energetisch nicht streng wie etwa ein kristallines Hydrat definiert sein kann, so gaben die langen Druckeinstellungszeiten bei unseren Abbauversuchen zwischen 80 und 90° immerhin Gelegenheit zu gewisser Alterung der labilsten Primärprodukte zu stabileren Zuständen, deren weitere Wandlung, etwa zu erkennbarer Gitterordnung, unverhältnismäßig langsam verläuft — sonst hätte nicht in unabhängigen Versuchen, in Händen verschiedener Mitarbeiter, die 88°-Strecke nahe übereinstimmend reproduziert werden können. Auf unseren Fall trifft also die von HÜTTIG<sup>1)</sup> diskutierte Situation zu, bei der die Alterungsgeschwindigkeit gegenüber der der Druckeinstellung extrem klein ist und die gemessenen Druckwerte bereits eine allgemeinere Geltung, ähnlich den Gleichgewichtsdrucken stabiler kristalliner Systeme gewinnen.

Die Gesamtkurve Fig. 3 umfaßt den „stabilen“ Abbau von Zehn- über Fünf- nach Zweihydrat.

Diesen Verlauf bringt die Zersetzungskurve von HACKSPILL und KIEFFER<sup>2)</sup> nicht in gleicher Weise zum Ausdruck. Diese letztere verzeichnet bei etwa 60° die stürmische Zersetzung von Zehn- auf Zweihydrat; die Fünfhydratstufe tritt in keiner Weise hervor. Dabei lassen beide Autoren unberücksichtigt, daß Zehnhydrat bei 60° (Umwandlungspunkt) schmilzt, so daß ihr Versuchsverlauf kaum mehr eindeutig einer festen Zehnhydratphase zugeschrieben werden kann.

Das weitere Abbauschicksal des amorphen Zweihydrates haben wir nicht im Tensimeter verfolgt, weil einmal mit großen Trägheiten in der Druckeinstellung zu rechnen war, zum anderen und besonders aber deshalb, weil wir uns bereits vergewissert hatten, daß die nächstfolgenden Stufen, Monohydrat und Anhydrid, amorph auftreten. Auf Abbaugleichgewichte zwischen amorphen Phasen treffen aber in verstärktem Maße die einschränkenden Bedenken zu, die oben für den Abbau einer kristallinen auf eine amorphe Phase geltend gemacht wurden. Wir begnügten uns — ausgehend vom Fünfhydrat — mit einigen orientierenden Entwässerungsversuchen:

Fünfhydrat wurde — unter gleichen sonstigen Verhältnissen wie vorher Zehnhydrat — im Exsikkator, ebenfalls ohne Vakuum, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  exponiert. Nach 240 Tagen war es auf knapp 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  herunter-

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 49.

<sup>2)</sup> L. HACKSPILL u. A. F. KIEFFER, l. c.

gegangen; es läßt sich also, unter vergleichbaren Umständen, merklich schwerer entwässern als ungeschmortes Zehnhydrat (nach gleicher Zeit etwa 2,5 Restmol  $\text{H}_2\text{O}$ ), aber auch schwerer als angeschmortes Zehnhydrat, welches, den Weg über Fünfhydrat einschlagend, in gleicher Zeit auf 3,1 Mol gelangte.

Weiterhin haben wir Fünfhydrat der Entwässerung durch siedendes Xylol (Fraktion 136—139° Siedepunkt) unterworfen.

Näheres über Apparatur und Arbeitsweise vgl. H. MENZEL und A. BRÜCKNER<sup>1)</sup>. Diesmal destillierten wir nach erfolgter Wasseraustreibung das übrige Xylol nur zum Teil im Vakuum ab; der Rest wurde abgegossen, der Rückstand auf einem Filtertiegel scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol intensiv ausgewaschen, so dann — zwecks vollständiger Entfernung des anhaftenden Xylols — das etwas krümelige Produkt im Mörser unter absoluten Alkohol feinst zerrieben, nunmehr nochmals abgesaugt, ausgewaschen und die Reste Waschalkohol im Vakuum-exsikkator abgedunstet.

Die während der Versuche übergehenden, im Meßrohr aufgesammelten Wassermengen ließen bereits überschläglich die Abgabe von 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Fünfhydrat erkennen. Analyse der Rückstände nach a) 6- bzw. b) 10stündiger Behandlung:

a) 84,51%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 15,49%  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 2,05 Mol  $\text{H}_2\text{O}$

b) 84,67%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 15,33%  $\text{H}_2\text{O}$ , „ 2,02 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Im Röntgenbild erwiesen sich beide Zweihydrate — genau wie die entsprechenden Stufen des Tensimeterabbaus — als durchweg amorph. Wir versuchten, eines dieser Produkte durch längeres Tempern — 6·24 Stunden langes Belassen unter siedendem Xylol, etwa 140° (Rückflußkühler!) — zur Alterung und Kristallisation zu veranlassen; dennoch blieb es amorph. Auch hiernach erscheint es gerechtfertigt, das amorphe Zweihydrat als chemisches Individuum aufzufassen.

Dieses amorphe Zweihydrat — gleichviel ob durch thermischen Abbau oder durch Xyloldestillation aus Fünfhydrat gewonnen — läßt sich ohne weiteres durch Exposition über Dampfdruckpuffern, etwa  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{NaCl}$ -Saccharose-System zu kristallinem Fünfhydrat anwässern.

Endlich wurde Fünfhydrat bestimmte Zeiten auf wechselnden, von 100° ansteigenden Temperaturen (automatisch regulierter Trockenschrank!) in offenem Wägegglas gehalten und aus den Gewichtsverlusten der jeweilige Restwassergehalt ermittelt (Tabelle 1).

<sup>1)</sup> H. MENZEL u. A. BRÜCKNER, Z. Elektrochem. **36** (1930), 85, 192.



Tabelle 1  
Mol  $\text{H}_2\text{O}$  im Rückstand

n. Stdn.	bei 100°	150°	175°	190°	Weitere Stdn. bei 190°	
2	4,22	1,74	1,51	1,36	39	1,20
6	3,70	1,64	1,48	1,32	66	1,16
14	3,44	1,57	1,39	1,28	112	1,11

Damit ist bei 190° nahezu das in der Literatur vielfach erwähnte „Monohydrat“ erreicht; es ist dem Debyeogramm nach amorph. Ohne die tensimetrische Verfolgung des Zweihydratabbaus ist noch nicht streng entschieden, ob hier ein amorphes Hydrat stöchiometrischer Zusammensetzung oder nur eine zufällige Zwischenlage zwischen Zweihydrat und amorphem Anhydrid vorliegt. Immerhin spricht unsere Bestätigung älterer Angaben, wonach Monohydrat bei 190—200° zu erhalten und beständig ist, während das letzte Wassermolekül erst bei wesentlich höheren Temperaturen allmählich austritt, für die Auffassung eines definierten Hydrats.

Einer besonderen Hervorhebung bedarf zum Schluß die Tatsache, daß weder beim Abbau von Zehn- oder Fünfhidrat, noch beim Wiederaanwässern wasserärmerer amorpher Phasen mittels Wasserdampf zwischen 20° und 100°, noch beim Antempen von Systemen mit 4 $\text{H}_2\text{O}$ -Bruttogehalt im verschlossenen Rohr oder im wasserdampfbeladenen Luftstrom bis 100°, je die Stufe des kristallinen Vierhydrats Kernit durchlaufen bzw. erreicht wird.

#### Das anhydrische Biborat

Zur vollständigen Entwässerung des Biborates, welche nach J. HOFFMANN<sup>1)</sup> 318°, nach KOLTHOFF<sup>2)</sup> 400—450° erfordert, wurde ein Produkt mit 1,01 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  — erhalten durch thermische Vorbehandlung von Pentahydrat, zuletzt bei 190° — zunächst im Trockenschrank, anschließend im Heraeus-Muffelofen (Thermoelement) weiter erhitzt, wie in Tabelle 2 angegeben, und die Restwassergehalte aus den Gewichtsabnahmen, zum Schluß durch Titration bestimmt.

Tabelle 2  
Mol  $\text{H}_2\text{O}$  im Rückstand

Nach 42 <sup>h</sup> bei 220°	28 <sup>h</sup> 250°	24 <sup>h</sup> 286°	38 <sup>h</sup> 294°	19 <sup>h</sup> 336°	25 <sup>h</sup> 450°
0,74	0,64	0,31	0,17	0,14	0,01

<sup>1)</sup> I. HOFFMANN, Chem. Ind. 39 (1916), 411; vgl. Chem. Zbl. 1917, I, 304.

<sup>2)</sup> I. KOLTHOFF, l. c.

Der Bodenkörper von  $336^{\circ}$  mit  $0,14 \text{ H}_2\text{O}$  und das praktisch wasserfreie Produkt von  $450^{\circ}$  sind dem Debyebild nach amorph; bei letzterem lassen inmitten der diffusen Ringe einige schwache Linien eine beginnende Kristallisation erkennen. Nach 43stündigem Tempern dieses Präparates auf  $650^{\circ}$  wurden die Interferenzen viel deutlicher und zahlreicher (Fig. 6,  $R_{13}$ ); sie sind wohl unterschieden von denen der bisher betrachteten Biborate, sie gehören einem kristallinen Anhydrid an; denn das gleiche Gitterbild konnte auch

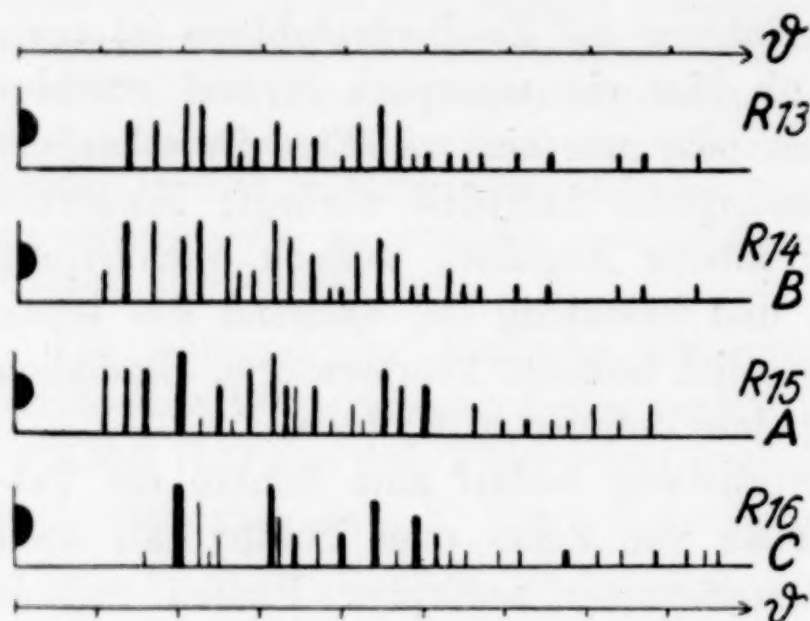


Fig. 6

an entglasten Anhydridschmelzen beobachtet werden ( $R_{14}$ ).

Bei solchen Entglasungen unterkühlter  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelzen durch Antempfen auf schwache Rotglut traten eigenartigerweise die Kristallisationsprodukte ohne ersichtliche Unterschiede in der Arbeitsweise außer im genannten Gitterbild  $R_{14}$  noch

in zwei ganz anderen Strukturen,  $R_{15}$  und  $R_{16}$ , auf. Dies gab Anlaß, den bzw. die Schmelzpunkte des Natriumbiborates durch thermische Analyse zu kontrollieren. Bisher gilt als gut begründet die Messung von PONOMAREFF<sup>1)</sup>: Schmelzpunkt  $731^{\circ}$ . In unserer Versuchsanordnung, die bei anderer Gelegenheit beschrieben werden soll (Art der Öfen, Anordnung, Schaltung und Eichung der Thermoelemente usw.), gelang nicht — trotz Impfen mit kristallisiertem Biborat — die Aufnahme der Erstarrungskurven; zur Feststellung der Schmelzkurven mußte zuvor für die Kristallisation der Schmelzflüsse gesorgt werden.

Wurde die unterkühlte Schmelze im Gebiet zwischen  $600$  und  $680^{\circ}$  durch Einwerfen irgendeiner der kristallinen Phasen geimpft oder auch nur mechanisch mit einer Platinnadel berührt, so setzte an der Berührungsstelle eine unverzügerte Kristallisation in feinen, durchscheinend-strahligen Nadeln und Spießen ein. Aus der sehr harten Kristallmasse herausgeschlagene Proben gaben im Röntgenbild  $R_{14}$  das gleiche Gitter, Typ B, wie die aus amorphem Entwäs-

<sup>1)</sup> I. PONOMAREFF, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 388.



serungsprodukt entstandene kristalline Phase, und mikroskopisch radialstrahlige Struktur und schwache Doppelbrechung zu erkennen. Diese Form B schmilzt, in vielen Versuchen reproduziert, bei  $738 \pm 4^\circ$ <sup>1)</sup>, etwa in Einklang mit dem Schmelzpunkt nach PONOMAREFF<sup>2)</sup>.

Wie aus seiner Mitteilung zu entnehmen, hat PONOMAREFF die Schmelzen bei Aufnahme der Abkühlungskurven stets geimpft und obendrein gut durchgerührt und daher wohl auch die Erhitzungskurven nur an solchen „geimpften“ bzw. „gestörten“ Kristallisationen bestimmt.

DAY und ALLEN<sup>3)</sup> haben früher den Boraxschmelzpunkt zu  $747^\circ$  ermittelt.

Überließen wir jedoch den unterkühlten Schmelzfluß im gleichen Temperaturbereich im elektrischen Ofen der freiwilligen Entglasung, so kehrte zwar bisweilen die Form B von genanntem Gitterbild und Schmelzpunkt wieder. In der Regel begann dann aber eine Kristallisation vom Tiegelrande aus ganz allmählich in dichten, sphärolithischen Formen; erst nach 10 oder mehr Stunden war die ganze Masse kristallin geworden. Diese Produkte zeigen nach dem Herausmeißeln aus der äußerst harten Masse zwei von Form B und unter sich grundverschiedene Röntgenstrukturen (Typ A,  $R_{15}$  und Typ C,  $R_{16}$ ). Morphologisch sind sie kaum zu unterscheiden; sie sind beide doppelbrechend, und zwar beide stärker als Form B. Von ihnen schmilzt Form A bei  $710 \pm 3^\circ$ , Form C bei  $663 \pm 3^\circ$ , wobei selbstverständlich der Tiegelinhalt darauf geprüft wurde, daß den thermischen Effekten wirklich ein Schmelzen und keine Umwandlung innerhalb kristalliner Zustände zugrunde lag.

Sonach existiert anhydriertes Na-Biborat in nicht weniger als drei verschiedenen, nach Gitterbild und Schmelzpunkt definierten Modifikationen. Falls diese in enantiotropen Beziehungen stehen, entspricht jeder von ihnen ein stabiles Existenzgebiet und je zweien ein Umwandlungspunkt. Die Ermittlung der Umwandlungspunkte durch thermische Analyse schlug durchaus fehl; ein Hinweis, daß Übergänge zwischen den festen Phasen, wenn überhaupt, dann außerordentlich verzögert eintreten. Ebenso wenig erbrachten bisher statische Methoden Einblicke: Form B (Schmelzpunkt  $\sim 738^\circ$ ) blieb nach 6·24stündigem Exponieren auf  $400\text{--}430^\circ$  unverändert, Form A (Schmelzpunkt  $\sim 710^\circ$ ) aber ebenfalls nach gleichlanger Behandlung sowohl bei  $400\text{--}430^\circ$  als auch zwischen  $600$  und  $630^\circ$ , ja sogar nach

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte werden hier absichtlich in verhältnismäßig weiten Fehlergrenzen angegeben; die genauere Festlegung behalten wir uns vor.

<sup>2)</sup> I. PONOMAREFF, l. c.

<sup>3)</sup> DAY u. ALLEN, Z. phys. Chem. 54 (1906), 13.

6 Wochen langem Tempern innerhalb der letztgenannten Temperaturspanne.

Diese Umwandlungsträgheit tritt noch deutlicher mit der Beobachtung zutage, daß manche Produkte spontaner Kristallisation in der Anheizkurve einen ersten Effekt bei  $\sim 710^\circ$  (Form A) zeigten, (wobei Tiegelinhalt nur teilweise geschmolzen!), sodann einen weiteren bei  $\sim 738^\circ$  (Form B, total geschmolzen); oder aber den ersten Effekt bei  $\sim 663^\circ$  (Form C, unvollständig geschmolzen) und einen weiteren unter totaler Schmelzung bei  $\sim 710^\circ$  (Form A). Dies läßt darauf schließen, daß sich bei der Entglasung unter Umständen zwei Modifikationen neben bzw. nacheinander grobteilig ausbilden können, so daß dann beim Erhitzen jede einzelne, unabhängig von der anderen, ihren Schmelzvorgang eingeht. Weiterhin fiel der Befund auf, daß Produkt C, gewöhnlich bei  $\sim 663^\circ$  vollständig schmelzend, dort zwar bisweilen eine ausgeprägte Haltestrecke, beim Einblick in den Tiegel  $10\text{--}20^\circ$  oberhalb aber keinerlei Schmelze erkennen ließ: vielmehr war die ganze Masse noch fest, hatte das strahlige Aussehen der Form B angenommen und lieferte einen weiteren Schmelzpunkt bei  $\sim 738^\circ$ . Dies macht wahrscheinlich, daß nach dem Erschmelzen der tiefer-schmelzenden, metastabilen Form C bzw. A sich alsbald die stabilere Kristallphase A oder B abscheidet, worauf auch der unverhältnismäßig steile Temperaturanstieg dicht hinter der ersten Haltestrecke hinweist, bis dann das sekundäre Kristallisationsprodukt bei  $\sim 710^\circ$  bzw.  $\sim 738^\circ$  total schmilzt.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß das wasserfreie Natriumbiborat weder während zahlreicher, an einer Tiegelfüllung durchgeführter Schmelz- und Kristallisationsversuche, noch im Verlauf der ausgedehnten Temperversuche irgendwie — etwa durch Verflüchtigung von  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$  — seine stoffliche Zusammensetzung verändert hat; Kontrollanalysen am Schluß jeder Versuchsgruppe ergaben innerhalb engster Fehlergrenzen nahezu theoretisch die  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -gehalte eines anhydri-schen Biborates.

Wenn auch aus dem bisherigen Material über stabile Existenzgebiete und Umwandlungsbedingungen dieser drei nach Schmelzpunkt und Gitterbild sichergestellten Modifikationen noch nichts ausgesagt werden kann, so deutet doch vieles darauf hin, daß Form B oberhalb  $600^\circ$  die stabile ist, zumal sie zwischen  $600$  und  $700^\circ$  bisweilen spontan, ausnahmslos aber beim Stören der unterkühlten Schmelze und vor allem beim Animpfen, gleichviel mit welcher der drei Modifikationen, zur Kristallisation gelangt.

Den bisherigen Bearbeitern ist die Existenz der drei Formen noch verschlossen geblieben; nach einer Bemerkung PONOMAREFF's, daß er nur unter bestimmter Arbeitsweise bei der thermischen Analyse „befriedigende Resultate“



erhielt, ist anzunehmen, daß er gelegentlich stärker abweichende Werte für den Schmelzpunkt fand, die er offenbar als fehlerhaft verwarf, die womöglich aber den beiden tiefer schmelzenden Modifikationen entsprochen haben.

An herausgemeißelten Splittern hat Herr Dr. Ing. H. DECKERT in kristallographischer Hinsicht folgende vorläufigen Feststellungen gemacht:

Form B: Doppelbrechung schwach; unter gekreuzten Nicols Farben 1. bis höherer Ordnung. Auslöschung schräg, in einigen Fällen  $10\text{--}12^\circ$  gegen die Spaltrisse und Längsbegrenzungen. Spaltrisse in einem Fall  $82^\circ$  gegeneinander. Möglicherweise monoklin.

Form A: Doppelbrechung schwach, aber höher als Form B. Begrenzungen kaum sichtbar; Auslöschung in einem einzigen Fall etwa  $38^\circ$  gegen die Längserstreckung des Bruchstückes.

Form C: Doppelbrechung höher als an B und A. Weder Spaltrisse noch Begrenzungsflächen erkennbar.

Die weitere Verfolgung der hier angeschnittenen Fragen sowie die genauere Untersuchung der drei Kristallphasen ist im Gange.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Der Abbau von  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  schlägt, wie durch tensimetrische Messungen und durch Entwässerungsversuche über Trockenmitteln erkannt, je nach Vorbehandlung der untersuchten Präparate zwei grundsätzlich verschiedene Wege ein: Ein zuvor auf etwa  $50^\circ$  angetempertes Zehnhydrat geht in scharf ausgeprägter Stufe (10 mm isobar bei  $20^\circ$ ) reversibel in kristallines Fünfhydrat über — „stabiler Abbau“ —, und dessen weiteres Verhalten entspricht ganz dem des oberhalb  $60^\circ$  aus Lösung kristallisierenden Pentahydrates. Frisch umkristallisiertes, „ungeschmortes“ Zehnhydrat hingegen wird bei gleicher Temperatur unter Entwicklung eines sehr viel kleineren Dampfdruckes, selbst nach langen Reaktionszeiten, zu einer viel wasserärmeren Stufe abgebaut. Der Bodenkörper zeigt bei einem Restgehalt von 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  noch deutlich, bei 3 Mol und darunter abklingend die Interferenzen des Zehnhydrates neben zunehmend amorpher Beschaffenheit, die mit 2 Mol Restwasser praktisch voll erreicht ist. Dieser „instabile Abbauvorgang“ ist nicht reversibel; vorsichtige Wiederaanwässerung der Rückstände aus dem Dampfraum oder auch leichtes Antempfen der zwischen 10 und  $3\text{H}_2\text{O}$  liegenden Bodenkörper, etwa auf  $50^\circ$ , führt diese „instabilen“ Abbausysteme in die „stabilen“ Verhältnisse über, d. h. veranlaßt — röntgenographisch festgestellt — die Bildung des Fünfhydrates.

2. Die Erkenntnis dieser beiden Abbaurichtungen und die Ermittlung ihrer Druck-Temperaturabhängigkeiten zeigen einmal im Verein mit  $p$ - $t$ -Werten geeigneter Dampfdruckpuffersysteme die Wege

zur Darstellung formelgerechten Zehnhydrates als Urtiter- und Puffersubstanz — das System  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$ , wie bisher empfohlen, ist hierzu oberhalb  $22^\circ$  Raumtemperatur nur beschränkt brauchbar, unbedingt aber das System  $\text{NaCl}$ , Saccharose + Lösung! —, andererseits lassen sich nunmehr die Verwitterungsvorgänge am Borax als technischem Rohstoff beurteilen und hierüber herrschende Unklarheiten und Widersprüche zwanglos aufklären.

3. Pentahydrat wird in deutlichem Stufenverlauf (10 mm wohlreproduzierbar bei  $88^\circ$ ) zu einem amorphen Zweihydrat abgebaut, das sich rückwärts wieder zu Fünfhidrat anwässern läßt. Die Behandlung des Fünfhhydrates mit siedendem Xylol liefert gleichfalls ein amorphes, in kristallines Fünfhidrat rückführbares Zweihydrat. Beide Produkte konnten auch durch sehr langes Tempern nicht in kristallinen Zustand gebracht werden. Der Weiterabbau des Zweihhydrates verläuft allmählich über eine bis etwa  $190^\circ$  beständige amorphe Stufe mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. Anhydrides Natriumbiborat erhält man durch vollständige Entwässerung der Hydrate oberhalb  $400^\circ$ . Amorph anfallend, wird es durch längeres Antempen, bei  $450^\circ$  beginnend und allmählich, um  $600$ — $650^\circ$  rascher und vollständiger, kristallin. Bei der Entglasung unterkühlter Anhydridschmelzen können, je nach Umständen, drei durch ihre Röntgenstruktur unterschiedene Modifikationen kristallisieren: unter Impfen oder Stören die wahrscheinlich bei hohen Temperaturen stabile Form B vom Schmelzpunkt  $738 \pm 4^\circ$ ; bei freiwilliger Kristallisation Form A (Schmelzpunkt  $710 \pm 3^\circ$ ) oder C (Schmelzpunkt  $663 \pm 3^\circ$ ). Stabilitätsgrenzen und Umwandlungspunkte konnten — wohl zufolge offensichtlicher Reaktionsträgheit der festen Phasen — noch nicht ermittelt werden.

5. Weder bei den Abbauvorgängen an Zehn- oder Fünfhidrat, noch bei Aufbaureaktionen an wasserärmeren Phasen wird das wohldefinierte kristalline Vierhydrat, der Kernit, durchlaufen. Über die Synthese des Kernits, seine Umwandlungsgleichgewichte mit Fünfhidrat und über die dem Kernit eigenen reversiblen Zersetzungsreaktionen wird in der nächsten Mitteilung dieser Reihe berichtet.

Herrn Dr.-Ing. HERBERT DECKERT sind wir für vielfache freundliche Unterstützung zu bestem Danke verpflichtet.

**Dresden**, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule, Juli 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1935.



**Nachtrag zu Abh. VIII der Reihe:  
Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze**

**Das System  $B_2O_3-H_2O$  <sup>1)</sup>**

VON HEINRICH MENZEL

**Höheres Hydrat  $H_3BO_3 \cdot n H_2O$**

Die ältere Literatur rechnet mit einem weiteren Hydrat; so soll nach H. LESCOEUR<sup>2)</sup> die Orthoborsäure bei 0° und noch tieferen Temperaturen noch ein halbes Mol und mehr Wasser binden, „ohne feucht zu werden“.

Diese Angabe erscheint weder wahrscheinlich noch hinreichend begründet. Denn einmal ist die Löslichkeitskurve der Orthoborsäure bis zum Kryohydratpunkt ziemlich genau festgelegt; bis zu diesem liegt als Bodenkörper die Orthoborsäure vor, und keinerlei Knickpunkt der Kurve läßt die Umwandlung in ein höheres Hydrat und damit die Existenz des letzteren als Bodenkörper im Lösungssystem erkennen. Andererseits gibt LESCOEUR für Systeme, die zwischen den Bruttozusammensetzungen 3,05 Mol und 3,81 Mol  $H_2O$  auf 1  $B_2O_3$ , entsprechend 0,03 und 0,41  $H_2O$  auf 1  $H_3BO_3$ , liegen, einen Gleichgewichtsdruck von etwa 6 mm bei 5°C an. Wennschon der Dampfdruck gesättigter Borsäurelösung bei 5° noch viel näher an der Wassertension bei 5° = 6,53 liegen dürfte, so wäre LESCOEUR's Messung, wenn als exakt geltend, unter Annahme dampfdruckerniedrigender Effekte möglicherweise doch als Dampfdruckbestimmung gesättigter Borsäurelösung zu verstehen, die in dünner Haut den feinteiligen und daher oberflächenreichen Borsäurebodenkörper umkleidet.

Zur strengen Prüfung der Existenzfrage haben wir bei 0° einige Aufbau- und Abbauprobe im Tensieudiometer angestellt.

In der Erwägung, daß gesättigte Borsäurelösung bei 0° zufolge der geringen Borsäurelöslichkeit (2,59‰; 0,43 m) eine Tension nur wenig unter dem Sättigungsdruck des Wassers bei 0° haben kann ( $p_w = 4,58$ ), daß aber ein fragliches Orthoborsäurehydrat einen Zersetzungsdruck zeigen müßte, der zwischen der Tension gesättigter Borsäurelösung und dem — bei 0° verschwindend kleinen — Zersetzungsdruck der Orthoborsäure nach Metasäure liegt, wurden einer Einwaage (etwa 1 g) reinster, feinst zerriebener Borsäure in Schuppenform bei 0° 4,3 mm Wasserdampf vorgelegt. Binnen 4 Tagen blieb der Druck konstant, Wasserdampf von 4,3 mm wurde mithin nicht von der Borsäure aufgenommen.

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 49.

<sup>2)</sup> H. LESCOEUR, Ann. chim. phys. (6) 19 (1890), 48.

Nunmehr wurden aus dem Wasserbehälter höhere Dampfdrucke (10–12 mm) vorgelegt und ins Reaktionsgefäß von 0° kondensiert — Druckabfall jeweils auf etwa 4,6 mm —, bis sich darin reichlich gesättigte Lösung über dem Borsäurebodenkörper ansammeln konnte, und nunmehr in üblicher Weise diese gesättigte Lösung abgebaut. Die Druckeinstellung erfolgte stets rasch auf 4,5–4,6 mm; dieser Druck wurde jeweils durch  $P_2O_5$  fortgenommen, und der gleiche konstante Druck kehrte wieder bis zum Verschwinden der Lösung. Auf die vorletzte Einstellung, 4,5 mm, folgten nur mehr 1,1 mm. Nach deren Absorption war die Enddruckeinstellung kleiner als 0,1 mm, also praktisch 0. Die Auswaage des nunmehrigen Bodenkörpers im Reaktionsgefäß stimmte mit der Orthoborsäureeinwaage überein; zwischen gesättigter Lösung und reiner Orthoborsäure trat also keinerlei höheres Hydrat durch einen eigenen Zersetzungsdruck in Erscheinung. Ein Kontrollversuch lieferte bei 0° den gleichen scharfen Druckabfall von gesättigter Lösung zum praktisch nullgleichen Zersetzungsdruck der  $H_3BO_3$ .

#### Zusammenfassung

Weder durch Anbau von Wasserdampf an Orthoborsäure noch beim Abbau gesättigter Borsäurelösung konnte bei 0° ein höheres Borsäurehydrat in festem Zustand gefaßt werden.

**Dresden**, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule. Juli 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1935.



## **Der Einfluß des Erhitzens eines Nickelkatalysators auf seine Fähigkeit, die Umwandlung des Parawasserstoffs zu beschleunigen, und die Abhängigkeit der Pyrophorität des Nickels von der Erhitzungstemperatur**

Von G. TAMMANN

Mit einer Figur im Text

Pyrophore Metallpulver verlieren ihre Eigenschaft, an der Luft sich von selbst zu entzünden, wenn sie über eine gewisse Temperatur erhitzt werden. Durch Erhitzen von Nickelpulver auf einer Nickelunterlage sinkt auch die Geschwindigkeit der Parawasserstoffumwandlung, und zwar in demselben Temperaturintervall, in dem auch die Pyrophorität absinkt.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung des Parawasserstoffs bestimmte E. FAJANS<sup>1)</sup> an einem Nickelkatalysator, der in folgender Weise hergestellt wurde. Ein Nickelrohr wurde in der Luft erhitzt und dann nach seiner Oxydation in Wasserstoff wieder erhitzt, um dadurch das Nickel in feinverteilter Form auf dem Nickelrohr zu erhalten.

Die Größe des bei dieser Operation gebildeten Nickelkorns wird abhängen von der Dicke der bei der Oxydation erzeugten Nickeloxyschicht und besonders von ihrer Reduktionstemperatur.

Bei einer bestimmten Temperatur verdickt sich die Nickeloxyschicht mit der Zeit nach einem bekannten Gesetz, aus der Anlauf Farbe ist ihre Dicke zu ermitteln; nachdem die Farben vierter Ordnung durchlaufen sind, wird die Anlauf Farbe grau. Die Reduktionstemperatur muß über 340° gehalten werden<sup>2)</sup>, da unter dieser Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit unmerklich wird.

E. FAJANS stellte Nickelkatalysatoren verschiedener Aktivität her, wahrscheinlich waren die aktiveren bei niederen Temperaturen reduziert als die weniger aktiven.

<sup>1)</sup> E. FAJANS, Z. phys. Chem. B 28 (1935), 252.

<sup>2)</sup> F. GLASER, Z. anorg. Chem. 36 (1903), 18.

Ein und derselbe Katalysator wurde sukzessive auf wachsende Temperaturen erhitzt und bei 15° seine Wirkung auf die Umwandlung des Parawasserstoffs bestimmt, indem die Halbwertszeiten dieser Umwandlung ermittelt wurden.

Eine schematische Übersicht der Resultate dieser Versuche gibt Fig. 1. Die Halbwertszeiten sind in Abhängigkeit von den Erhitzungstemperaturen des Katalysators dargestellt. Die Kurve 1 bezieht sich auf einen aktiveren Katalysator als die Kurve 2. Der aktivere Katalysator hat die kleinere Halbwertszeit, die bei 350° anzuwachsen beginnt. Beim weniger aktiven tritt das Anwachsen erst bei 450° auf und über 500° sind beide nur schwach aktiv.

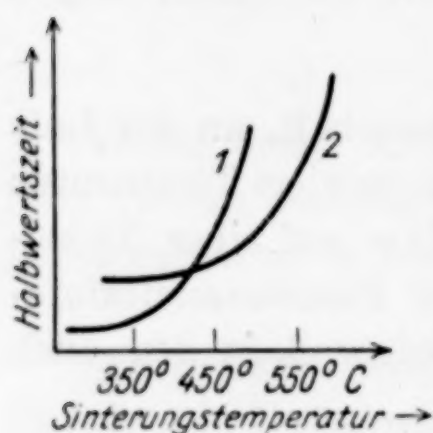


Fig. 1

Erhitzt man Nickeloxalat im Wasserstoffstrom, so erhält man bei Temperaturen unter 350° pyrophores Nickel, beim Erhitzen über 390° aber nichtpyrophores Nickel<sup>1)</sup>. Der Verlust der Pyrophorität tritt also zwischen 370 und 390° ein, während die Halbwertszeiten bei der Katalyse aktiver Katalysatoren von 350° an wachsen. Wenn der Katalysator bei der Reduktion über 350° erhitzt wird, so wird er inaktiver und seine vergrößerte Halbwertszeit wächst bei einer erhöhten Erhitzungstemperatur des Katalysators weiter an.

Die Übereinstimmung der Temperaturen des Verlustes der Pyrophorität und der Abnahme der Aktivität aktiver Katalysatoren weist darauf hin, daß beide Vorgänge auf dieselbe Veränderung der Katalysatoren beim Erhitzen zurückzuführen sind. Der Verlust der Pyrophorität wird durch die Verkleinerung der Oberfläche des Pulvers verursacht. Die Temperatur des Eintritts dieser Verkleinerung kann erniedrigt werden, wenn das Pulver während des Erhitzens umgerührt wird, sie kann auch erhöht werden durch Zusätze indifferenten Stoffe, welche die Berührung der Nickelkörner behindern. Letzteres ist auch für pulverförmige Katalysatoren beobachtet worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. N. NIKITIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 201.

<sup>2)</sup> A. MITTASCH, Z. Elektrochem. **36** (1930), 577.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1935.



## Reinigung und Analyse von Purpureo-Kobaltichlorid

Von F. J. GARRICK<sup>1)</sup>

Das übliche Verfahren zur Reinigung von Chloro-Pentammin-Kobaltichlorid (Auflösung in warmem Ammoniak und Ausfällung durch HCl auf dem Wasserbad) ist nicht zweckmäßig, da das Produkt verunreinigt ist mit kleinen Mengen von Luteochlorid und mit anderen Stoffen, die einen hohen Prozentsatz an ionisierbarem Chlor und nahezu dieselbe Menge  $\text{NH}_3$  enthalten, wie das gewünschte Produkt. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um Ammoniumchlorid.

Das Luteochlorid kann leicht aufgefunden und entfernt werden durch Umwandlung des rohen Purpureochlorides in Roseooxalat. Löst man dieses in kaltem verdünntem Ammoniak, so bleibt Luteooxalat unlöslich zurück und beim Erhitzen der filtrierten Lösung mit HCl auf dem Wasserbad wird Purpureochlorid — frei von Luteochlorid — gefällt. Das Produkt enthält aber immer noch zuviel ionisierbares Chlor (28,4—28,5% gegenüber dem theoretischen Wert von 28,31%), selbst wenn man die Fällung aus ammoniakalischer Lösung wiederholt, und sehr sorgfältig gewaschen hat.

Andererseits erhält man nach der Abtrennung des Luteosalzes in der beschriebenen Weise ein vollkommen reines Präparat durch einmalige Fällung mit HCl aus kalter wäßriger Lösung. Dies Verfahren scheint von früheren Forschern nicht verwendet worden zu sein, vielleicht wegen der Schwierigkeiten, die mit der Handhabung großer Lösungsmengen verbunden sind; das Salz besitzt bekanntlich eine ziemlich geringe Löslichkeit. Nachdem das Produkt nacheinander mit verdünntem Alkohol, absolutem Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet war, erhielt man für ionisierbares Chlor 28,27% und 28,32% (Theorie 28,31%), während man für das Gesamtchlor 42,49% (Theorie 42,47%) fand.

Die beschriebene Arbeitsweise hat den weiteren Vorteil, daß das so erhaltene Salz sich viel schneller löst als nach langsamer Fällung auf dem Wasserbad.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

Die oben erwähnte Bestimmung des ionisierbaren Chlors ist offenbar empfindlicher gegenüber Verunreinigungen als die üblichen Bestimmungen von Ammoniak, Kobalt oder Gesamtchlor. Soweit mir bekannt, ist ein genaues Verfahren zur Ermittlung des ionisierbaren Chlors noch nicht beschrieben worden. Es ist erforderlich, die Aquotisierung auszuschalten, die in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur nach etwa einer halben Stunde merklich ist, und die nach meinen Erfahrungen durch Silberion stark beschleunigt wird. Nach vielen Versuchen wurde das folgende Verfahren ausgearbeitet, das sich bewährt hat:

Die Lösung, welche in bezug auf  $\text{Cl}^-$ -Ion etwa 0,02 n. sein soll, wird mit Salpetersäure angesäuert und in Eis gekühlt, dann wird tropfenweise 0,1 n-Silberlösung aus einer Bürette unter fortwährendem Rühren in sehr geringem Überschuß zugesetzt (höchstens 3% über die erforderliche Menge). Durch heftiges Schütteln in der Kälte wird der Niederschlag so schnell wie möglich zusammengeballt, und dann mehrfach durch Dekantieren mit schwach salpetersäurehaltigem, eiskaltem Wasser gewaschen. Er ist dann praktisch frei von Chloro-Pentammin- und Silberionen, so daß man zum Sieden erhitzen und die Filtration in der üblichen Weise beenden kann.

**Leeds, The University, Department of Inorganic Chemistry.**

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1935.



## Über die Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Ammoniak

Von ROBERT SCHWARZ und HANS STRIEBICH

Mit einer Figur im Text

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Ammonolyse von Nichtmetallhalogeniden erschien es uns interessant, das Verhalten des Chlormonoxyds gegenüber Ammoniak genauer zu verfolgen. Faßt man diese Verbindung als ein Chlorid des Sauerstoffs auf, so müßte eine Ammonolyse möglich sein, die zur Bildung eines Produktes wie  $\text{NH}=\text{O}$  führen könnte. Ist das Chlormonoxyd dagegen als ein Oxyd des positiv einwertigen Chlors zu betrachten, so müßte die Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Stickstoff verlaufen.

Auf rechnerischem Wege hat bereits vor kurzer Zeit L. PAULING<sup>1)</sup> eine Entscheidung über das Wesen des Chlormonoxyds zu treffen versucht. Er hat für die Elektronegativität eines Atoms ein quantitatives Maß eingeführt, indem er dieses als eine Funktion des Überschusses der Bindungsenergie über die Energie der normal kovalenten Bindung definierte. Aus thermochemischen Daten erhält er eine Maßzahl  $x$  in Volt · Elektron, die, auf  $x_{\text{H}} = 0$  bezogen, für Chlor 0,94, für Sauerstoff 1,40 und für Fluor 2,00 beträgt. Diesen Werten entsprechend, muß das Chlormonoxyd als ein Oxyd des positiv einwertigen Chlors und nicht als ein Chlorid des Sauerstoffs angesprochen werden, während umgekehrt das  $\text{F}_2\text{O}$  ein Fluorid des Sauerstoffs und nicht ein Oxyd des Fluors darstellt.

Eine experimentelle Nachprüfung der Befunde von PAULING war durch das Ergebnis der Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Ammoniak möglich. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Verhältnisse eingehender als dies bereits von dem Entdecker des Chlormonoxyds BALARD<sup>2)</sup> vor genau 100 Jahren geschehen war. BALARD hatte lediglich festgestellt, daß die beiden Verbindungen in gasförmigem Zustande bei Raumtemperatur äußerst energisch unter Lichterscheinung und Chlorbildung reagieren. Es war zu hoffen, durch

<sup>1)</sup> L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 3570.

<sup>2)</sup> BALARD, Ann. chim. phys. (2) **57** (1834), 271.

Arbeiten bei entsprechend tiefen Temperaturen den Reaktionsverlauf so mildern zu können, daß ein Einblick in den Chemismus der Reaktion möglich wurde.

Das Chlormonoxyd stellten wir nach der von H. MAYER<sup>1)</sup> und BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Methode dar. Es wurde durch dreifache Fraktionierung gereinigt; eine Kontrollanalyse ergab ausreichende Reinheit. In flüssige Luft eingefroren, ließ sich das Gas wochenlang unzersetzt aufbewahren. Der bisher unbekannte Schmelzpunkt des Chlormonoxyds wurde in dem von A. STOCK angegebenen Apparat zu  $-123 (\pm 1)^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Irgendwelche Explosionen waren nicht zu verzeichnen. Als Hahnfett wurde gewöhnliches Fett benutzt, das vorher geschmolzen und in einem lebhaften Chlorstrom etwa eine halbe Stunde auf  $150\text{--}200^{\circ}$  erhitzt wurde. Das zur Umsetzung benutzte Ammoniak wurde, ebenso wie das zur Herstellung des Chlormonoxyds benutzte Chlor, gut getrocknet und noch einmal fraktioniert. Um den Charakter des Reaktionsverlaufes kennen zu lernen, wurde in eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle etwa  $\frac{1}{2}\text{ cm}^3 \text{ Cl}_2\text{O}$  und hierauf etwa die gleiche Menge  $\text{NH}_3$  kondensiert. Eine Reaktion konnte zunächst nicht festgestellt werden. Das Kondensat wurde deshalb langsam aufgetaut. Sehr bald setzte an der Berührungsfläche eine Reaktion ein, die sich mit explosionsartiger Heftigkeit bei heller Flammenerscheinung und unter Bildung dichter weißer Nebel fortpflanzte. In einem anderen Versuch die beginnende Reaktion durch sofortiges Eintauchen der Falle in flüssige Luft zu mäßigen, gelang nicht, da die Falle den Temperaturunterschied nicht aushielt.

Im Hauptversuch wurde nunmehr die in Fig. 1 abgebildete Apparatur verwendet. In einer abnehmbaren Falle *F* wurden aus Meßgefäßen  $V_1$  und  $V_2$  entnommene, durch Druck und Volumen bestimmte Mengen der beiden Gase schichtenweise übereinander kondensiert. Die annähernd gleichgroßen Abmeßgefäße ( $151,5\text{ cm}^3$  für  $\text{NH}_3$  und  $148,6\text{ cm}^3$  für  $\text{Cl}_2\text{O}$ ) wurden bis zu einem Druck von 20 mm gefüllt und so je 10 Schichten von je 2,9 mg  $\text{NH}_3$  und 14,2 mg  $\text{Cl}_2\text{O}$  übereinander gebracht. Das Quecksilber der Manometer war durch eine dünne Schicht konzentrierter Schwefelsäure bzw. Paraffinöl geschützt. Das Kondensat verblieb über Nacht in flüssiger Luft. Nach etwa 12 Stunden hatte sich ein weißer Körper gebildet, in dem noch ein zweiter gelbgrüner zu erkennen war. Ebenso war ein nicht kon-

<sup>1)</sup> H. MAYER, Diss, Hannover 1924.

<sup>2)</sup> M. BODENSTEIN u. KISTIAKOWSKY, Z. phys. Chem. 116, 371.



densierbares Gas entstanden, das, mit weißem Phosphor auch nach dessen Erwärmen über den Entzündungspunkt nicht reagierend, als Stickstoff anzusprechen war. Beim Auftauen verflüchtigte sich das gelbgrüne Kondensat, während der weiße Körper erhalten blieb. In die Falle  $F_1$  kondensiert, konnte das gelbgrüne Kondensat durch seinen Schmelzpunkt ( $-101^\circ\text{C}$ ) als Chlor bestimmt werden. Die

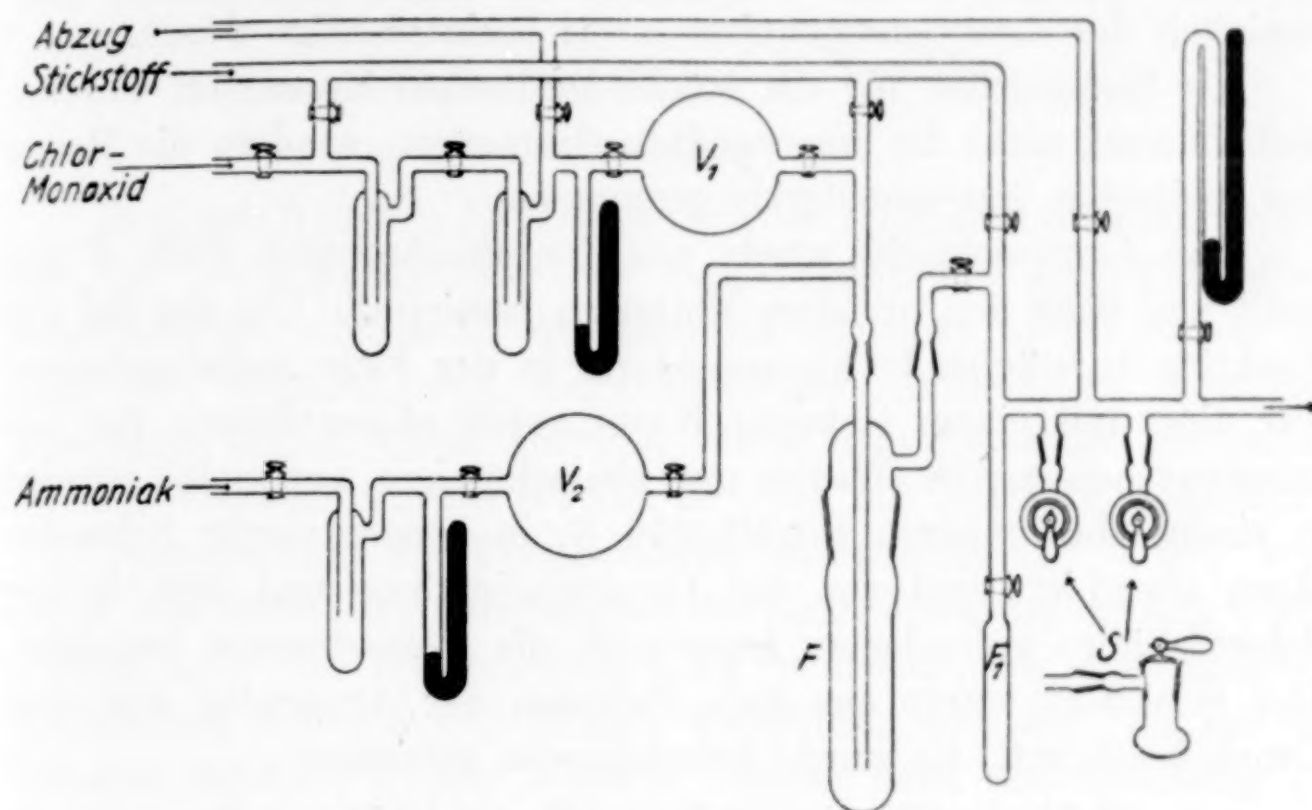
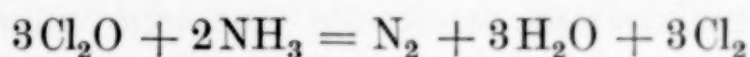
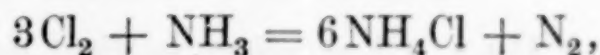


Fig. 1

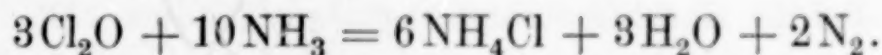
weiße Substanz wurde quantitativ analysiert und als Ammonchlorid erkannt. Da auch die Bildung von Wassertröpfchen festgestellt werden konnte, wurde für die erste Umsetzung die Gleichung



angenommen. Chlor reagiert nun weiter mit überschüssigem Ammoniak nach



so daß sich als Endgleichung ergibt:



Dementsprechend wurden die beiden Reaktionspartner erneut, dieses Mal aber im Molverhältnis 3:10, schichtenweise aufeinander kondensiert. Bereits nach der zweiten Fraktion trat in den meisten Fällen die Umsetzung ein, was sich durch einen hörbaren Knall und Aufstäuben von Ammonchlorid verriet. Trat die Reaktion nach der dritten Fraktion noch nicht ein, so mußte sie durch

schwaches Auftauen herbeigeführt werden, da sonst schon nach 5 Fraktionen die Reaktion eine solche Heftigkeit annahm, daß das gebildete Ammonchlorid durch die Apparatur zerstäubt wurde. Hatte die Reaktion stattgefunden, so verhinderte das durch den entstandenen Stickstoff gebildete Gaspolster das Aufkondensieren größerer Mengen Chlormonoxyd. Es mußte daher immer mit verhältnismäßig geringen Mengen gearbeitet werden, wodurch die Genauigkeit der Analysenergebnisse etwas beeinträchtigt wurde.

Als Bezugsgröße für die stöchiometrischen Messungen wurden, deshalb auch nicht die angewandten Gasmengen, sondern die Menge des gebildeten Ammonchlorids genommen.

Das Ammonchlorid wurde aus der abnehmbaren Falle *F* gespült und nach den üblichen Methoden bestimmt. Um das bei der Reaktion aufstäubende Ammonchlorid in der Falle zurückzuhalten, war diese mit einem lockeren Wattebausch abgeschlossen, der mit ausgewaschen wurde. Wasser und überschüssiges Ammoniak wurden in einem abnehmbaren Schliffgefäß *S*<sub>1</sub> in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert und aus der Gewichtszunahme und dem in der Schwefelsäure gefundenen Ammoniak die Wassermenge errechnet. Der Stickstoff wurde aus dem Volumen der Apparatur und dem Druck bestimmt. Es wurde beispielsweise gefunden:

88,76 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 16,78 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 14,51 mg  $\text{N}_2$ .

Es entfallen demnach auf 1 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,56 Mole  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,32 Mole  $\text{N}_2$ , woraus sich ein Molverhältnis von  $\text{NH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 6 : 3 : 2$  ergibt. Hiermit ist die oben angegebene Endgleichung bestätigt.

Der Reaktionsverlauf kann als experimenteller Beweis für die von PAULING rechnerisch ermittelte Tatsache angesehen werden, wonach das Chlormonoxyd ein Oxyd des Chlors mit Chlor als positiven Bindungspartner ist.

**Königsberg (Pr.),** *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1935.



## Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in wäßrigen Nichtelektrolytlösungen

Von Á. v. Kiss und I. Bossányi

### Einleitung

In einem früheren Artikel<sup>1)</sup> wurde der Einfluß von Neutralsalzen auf die Aktivierungsarbeit der Monobromacetat- und Thiosulfationenreaktion behandelt. Anschließend an diese Arbeit haben wir auch die Wirkung von Nichtelektrolyten untersucht. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in dem Folgenden berichten.

Die Versuche wurden bei 15°, 25°, 35°, 45° und 55°C ausgeführt. Die Temperaturen der Thermostaten waren innerhalb 0,05°C konstant. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten waren 0,00125 mol. Um Wiederholungen zu vermeiden, die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend, verweisen wir auf die früheren Arbeiten<sup>2)</sup>. Die  $k$ -Werte wurden nach der Gleichung (1) die BRÖNSTED'schen  $h$ -Konstanten nach der Formel (2) der früheren Arbeit<sup>3)</sup> berechnet.

Da die eventuellen Verunreinigungen der benützten Nichtelektrolyte die  $k$ -Werte stark beeinflussen, wurden die Versuche mit verschiedenen Präparaten wiederholt. Dabei haben wir bis zu 6% Abweichungen beobachtet. Die mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte von mehreren Versuchen, die von der Nichtelektrolytenkonzentration bzw. von der Temperatur abhängig mit einem Fehler von 1—3% behaftet sein können.

### Über den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante

Die Tabelle 1 enthält die  $k$ -Werte aller in wäßrigen Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton, Carbamid und Rohrzucker ausgeführten Versuche. Wie ersichtlich wirken die benützten Nichtelektrolyte verlangsamen, Carbamid ausgenommen. In der Tabelle 2

<sup>1)</sup> Á. v. Kiss u. P. Vass, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 305.

<sup>2)</sup> Á. v. Kiss u. P. Vass, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 305; Á. v. Kiss, I. Bossányi u. P. Vass, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis **3** (1933), 20.

<sup>3)</sup> Á. v. Kiss u. P. Vass, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 307.

Tabelle 1

Nr.	Lösungsmittel	15°	25°	35°	45°	55°
1	Wasser	0,132	0,328	0,772	1,73	3,64
2	0,5 m Methylalkohol	0,132	0,327	0,758	1,67	3,52
3	6,0 „ „	0,119	0,295	0,679	1,50	3,12
4	1,0 m Äthylalkohol	0,128	0,321	0,751	1,66	3,45
5	2,0 „ „	0,126	0,315	0,733	1,61	3,35
6	3,0 „ „	0,124	0,308	0,711	1,56	3,24
7	4,0 „ „	0,122	0,301	0,693	1,51	3,14
8	5,0 „ „	0,120	0,295	0,675	1,47	3,03
9	6,0 „ „	0,118	0,289	0,657	1,43	2,95
10	0,5 m Propylalkohol	0,129	0,321	0,736	1,61	3,41
11	3,0 „ „	0,119	0,292	0,666	1,44	3,02
12	0,5 m Aceton	0,132	0,339	0,785	1,76	3,71
13	3,0 „ „	0,150	0,357	0,784	1,68	3,35
14	1,0 m Carbamid	0,146	0,367	0,858	1,88	3,99
15	2,0 „ „	0,158	0,397	0,928	2,05	4,30
16	3,0 „ „	0,174	0,442	1,02	2,24	4,72
17	4,0 „ „	0,191	0,479	1,12	2,46	5,07
18	5,0 „ „	0,207	0,525	1,22	2,73	5,65
19	0,25 m Rohrzucker	0,138	0,347	0,808	1,77	3,66
20	1,0 „ „	0,137	0,344	0,794	1,76	3,63

Tabelle 2

Nr.	15°	25°	35°	45°	55°	Mittel	Abw. %
1	0,0960	0,237	0,555	1,24	2,59	2,29	— 0,44
2	0,0952	0,235	0,539	1,18	2,47	2,26	— 1,74
3	0,0809	0,199	0,452	0,989	2,03	2,24	— 2,61
4	0,0895	0,223	0,518	1,13	2,33	2,26	— 1,74
5	0,0844	0,210	0,483	1,05	2,15	2,25	— 2,17
6	0,0803	0,199	0,453	0,982	2,01	2,24	— 2,61
7	0,0769	0,188	0,428	0,925	1,87	2,23	— 3,04
8	0,0731	0,178	0,401	0,860	1,73	2,21	— 3,91
9	0,0700	0,167	0,375	0,798	1,61	2,19	— 4,78
10	0,0918	0,228	0,520	1,13	2,37	2,26	— 1,74
11	0,0782	0,190	0,430	0,918	1,90	2,23	— 3,04
12	0,0946	0,242	0,556	1,24	2,58	2,30	—
13	0,101	0,238	0,519	1,10	2,16	2,16	— 6,09
14	0,107	0,265	0,624	1,36	2,87	2,28	— 0,88
15	0,118	0,295	0,686	1,51	3,14	2,28	— 0,88
16	0,132	0,333	0,765	1,67	3,50	2,28	— 0,88
17	0,146	0,365	0,849	1,86	3,81	2,27	— 1,30
18	0,161	0,404	0,935	2,08	4,29	2,28	— 0,88
19	0,0993	0,248	0,573	1,24	2,54	2,26	— 1,74
20	0,0966	0,241	0,551	1,21	2,47	2,26	— 1,74



Tabelle 3

Nr.	15°	25°	35°	45°	55°	$A_h$	$d A \%$
1	82,8	79,2	75,9	72,8	69,7	15470	— 0,96
2	81,5	77,8	74,1	71,0	67,5	15270	— 0,84
3	72,9	69,3	65,8	62,7	59,6	15120	— 1,31
4	76,7	73,3	69,9	66,5	63,4	15280	— 1,29
5	71,0	67,9	64,6	61,4	58,4	15170	— 1,37
6	67,7	64,7	61,5	58,5	55,4	15020	— 1,96
7	64,7	61,8	58,7	55,8	52,7	15010	— 1,83
8	61,7	58,8	55,8	53,0	50,0	14870	— 1,78
9	58,7	55,8	53,0	50,1	47,3	14780	— 1,79
10	79,2	76,4	73,2	69,8	66,4	15230	— 0,72
11	68,9	65,8	62,7	59,6	56,5	14950	— 1,39
12	80,4	77,0	73,4	70,2	66,8	15490	— 0,90
13	71,5	68,3	65,1	61,9	58,8	14370	— 0,97
14	85,0	81,3	77,7	74,2	70,9	15440	— 0,64
15	87,9	84,0	80,3	76,8	73,4	15380	— 0,71
16	90,5	86,6	82,8	79,2	75,8	15360	— 0,65
17	92,9	88,9	85,1	81,5	78,0	15290	— 0,53
18	95,0	91,0	87,2	83,6	80,1	15400	— 0,58
19	81,0	77,4	73,6	70,0	66,6	15200	— 1,04
20	77,9	74,3	70,7	67,4	64,1	15260	— 0,65

sind die aus den  $k$ -Werten berechneten BRÖNSTED'schen  $h$ -Konstanten zusammengestellt. Die benützten  $D$ -Werte enthält die Tabelle 3<sup>1)</sup>. Bei gleicher Temperatur fallen die  $h$ -Werte bei den einzelnen Nicht-elektrolyten bzw. bei verschiedenen Konzentrationen derselben verschieden aus. Sie enthalten nämlich die BRÖNSTED'schen Mediumkoeffizienten. Bei der Berechnung der  $h$ -Werte wird die Gültigkeit der BRÖNSTED-DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichung angenommen<sup>2)</sup>.

Die aus den  $k$ -Werten der Tabelle 1 nach der Formel  $k_{(t+10)}/k_{(t)}$  berechneten Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante findet man in der Tabelle 4. Wie ersichtlich nehmen die Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur ab bei allen untersuchten Nicht-elektrolyten bzw. Konzentrationen derselben. Die benützten Nicht-elektrolyte setzen den Temperaturkoeffizienten etwas (bis 5,2%) herab (vgl. die auf 2,30 bezogenen Abw.-% der Tabelle 4). In Carbamid- und Rohrzuckerlösungen ist der Temperaturkoeffizient

<sup>1)</sup> Die  $D$ -Werte wurden aus den Versuchsdaten der folgenden Arbeiten G. AKERLÖF, Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 4130; J. WYMAN, Journ. Am. chem. Soc. 55 (1933), 4119; E. P. LINTON u. O. MAAS, Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 1865 durch graphische Interpolation erhalten.

<sup>2)</sup> Á. v. KISS, I. BOSSÁNYI u. P. VASS, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Sege-diensis 3 (1933), 20.

unabhängig von der Nichtelektrolytenkonzentration. In Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol- und Acetonlösungen beobachtet man einen Gang mit der Konzentration.

Tabelle 4

Nr.	15—25	25—35	35—45	45—55	Mittel	Abw. %	A	Abw. %
1	2,49	2,35	2,24	2,10	2,30	—	15620	—
2	2,48	2,32	2,20	2,11	2,28	— 0,88	15400	— 1,12
3	2,48	2,30	2,21	2,08	2,27	— 1,30	15320	— 1,92
Mittel	2,48	2,31	2,21	2,10	2,28	— 1,09	15360	— 1,67
4	2,51	2,34	2,21	2,08	2,29	— 0,44	15480	— 0,90
5	2,50	2,33	2,20	2,08	2,28	— 0,88	15380	— 1,54
6	2,48	2,31	2,19	2,08	2,27	— 1,30	15320	— 1,92
7	2,46	2,31	2,19	2,07	2,26	— 1,74	15290	— 2,11
8	2,46	2,29	2,18	2,06	2,25	— 2,17	15140	— 3,07
9	2,45	2,27	2,18	2,06	2,23	— 3,04	15050	— 3,65
Mittel	2,47	2,31	2,19	2,07	2,26	— 1,74	15280	— 2,18
10	2,49	2,29	2,19	2,12	2,27	— 1,30	15340	— 1,80
11	2,45	2,28	2,16	2,10	2,25	— 2,17	15160	— 2,95
Mittel	2,47	2,29	2,18	2,11	2,26	— 1,74	15230	— 2,50
12	2,57	2,32	2,24	2,11	2,31	+ 0,44	15630	+ 0,06
13	2,38	2,20	2,14	1,99	2,18	— 5,22	14510	— 7,11
Mittel	2,48	2,26	2,19	2,05	2,25	— 2,17	15070	— 3,59
14	2,50	2,37	2,19	2,12	2,29	— 0,44	15540	— 0,51
15	2,51	2,34	2,21	2,10	2,29	— 0,44	15490	— 0,83
16	2,54	2,31	2,20	2,11	2,29	— 0,44	15460	— 0,96
17	2,51	2,34	2,20	2,06	2,28	— 0,88	15370	— 1,60
18	2,52	2,32	2,24	2,07	2,29	— 0,44	15490	— 0,83
Mittel	2,52	2,34	2,21	2,09	2,29	— 0,44	15470	— 0,96
19	2,52	2,33	2,19	2,07	2,28	— 0,88	15360	— 1,67
20	2,51	2,31	2,22	2,06	2,28	— 0,88	15360	— 1,67
Mittel	2,52	2,32	2,21	2,07	2,28	— 0,88	15360	— 1,67

Wir haben aus den  $h$ -Werten der Tabelle 2 nach der Formel  $h_{(t+10)}/h_{(t)}$  die Temperaturkoeffizienten von  $h$  berechnet. Da die Temperaturkoeffizienten von  $k$  und  $h$  sich gleich verhalten, so haben wir nur die Mittelwerte und die Abweichungen der beiden Mittelwerte in Prozenten in der Tabelle 2 angegeben.

#### Die Aktivierungsarbeit der Reaktion

Werden die  $\log k$ -Werte der Tabelle 1 bzw. die  $\log h$ -Werte der Tabelle 2 gegen  $1/T$  aufgetragen, so erhält man, soweit es sich graphisch feststellen läßt, bei allen untersuchten Nichtelektrolyten bzw. Konzentrationen derselben einen linearen Zusammenhang zwischen den genannten Größen<sup>1)</sup>. In der Tabelle 4 bzw. 5 findet man die nach der ARRHENIUS'schen Gleichung

$$\log k = - A/4,571 T + H \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Á. v. KISS u. R. KUKAI, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 149.



Tabelle 5

Nr.	15—25	25—35	35—45	45—55	15—55	<i>H</i>	Abw. ‰
1	15880	15620	15700	15410	15570	10,980	—
2	15470	15320	15370	15450	15400	10,815	— 0,53
3	15480	15200	15420	15180	15330	10,709	— 1,51
Mittel	15480	15260	15400	15320	15370	10,762	— 1,02
4	15670	15500	15440	15150	15460	10,864	— 0,08
5	15620	15400	15310	15180	15390	10,783	— 0,83
6	15510	15250	15290	15140	15310	10,727	— 1,34
7	15340	15260	15280	15030	15240	10,695	— 1,64
8	15340	15090	15140	14980	15140	10,577	— 2,72
9	15270	14970	14830	15010	15100	10,505	— 3,39
Mittel	15470	15250	15250	15100	15270	10,692	— 1,65
10	15540	15130	15230	15550	15360	10,757	— 1,06
11	15300	15030	15000	15350	15180	10,586	— 2,71
Mittel	15420	15080	15120	15450	15290	10,654	— 2,62
12	16080	15310	15710	15450	15650	10,993	+ 1,07
13	14780	14350	14790	14300	14570	10,198	— 6,21
Mittel	15930	14920	15250	14880	15110	10,566	— 2,57
14	15600	15730	15260	15590	15550	10,966	+ 0,85
15	15710	15480	15420	15350	15500	10,955	+ 0,75
16	15890	15250	15310	15440	15480	10,982	+ 1,07
17	15680	15490	15310	14980	15380	10,958	+ 0,76
18	15820	15370	15670	15070	15490	11,094	+ 2,02
Mittel	15740	15460	15390	15290	15490	10,993	+ 1,07
19	15720	15410	15250	15050	15380	10,808	— 0,54
20	15690	15250	15490	15000	15370	10,804	— 0,54
Mittel	15700	15330	15370	15030	15380	10,806	— 0,54

berechneten *A*- und *H*-Werte. Alle untersuchten Nichteletkrolyte (0,5 m-Acetonlösung ausgenommen) setzen bei allen Konzentrationen derselben *A* etwas (bis 7,1‰) herab. Dies zeigen die auf den für wäßrige Lösung gültigen Mittelwert 15620 bezogenen Abw.-‰ der Tabelle 4. In Äthylalkohol- und Acetonlösungen nimmt *A* ab mit der Nichteletkrolytenkonzentration. In Methyl-, Propylalkohol-, Carbamid- und Rohrzuckerlösungen ist *A* fast unabhängig von der Nichteletkrolytenkonzentration. Da die untersuchten Nichteletkrolyte, Carbamid ausgenommen, verlangsamen wirken, so setzen sie, Carbamid ausgenommen, auch *H* etwas herab (vgl. die Abw.-‰ der Tabelle 5).

Um die Änderung von *A* mit der Temperatur zu zeigen, wurden die *A*-Werte zwischen 10°C Temperaturintervallen berechnet. Wie die Daten der Tabelle 5 zeigen, sind die *A*-Werte zwischen 15—25° größer als zwischen 45—55°C. Ein allmähliches Abnehmen ist bei den zwischenliegenden Werten nicht zu beobachten. Diese Daten schwanken nämlich wegen der Versuchsfehler unregelmäßig. Das

Abnehmen der  $A$ -Werte mit der Temperatur weist darauf hin, daß die Gleichung von ARRHENIUS in dem untersuchten Temperaturgebiete nicht genau erfüllt wird.

Werden die jetzt besprochenen Versuchsergebnisse mit den Daten der früheren Arbeit<sup>1)</sup> verglichen, so sieht man, daß die Aktivierungswärme in den beiden Fällen ungefähr in gleichem Maße geändert wird, wenn auch die geschwindigkeitsändernde Wirkung der Neutralsalze eine viel stärkere ist als die der Nichtelektrolyte.

Werden mit den  $A$ - und  $H$ -Werten der Tabellen 4 und 5 nach der Gleichung (1) die  $k$ -Werte berechnet, so stimmen die berechneten und experimentell gefundenen  $k$ -Werte innerhalb 3% miteinander überein.

Wir haben aus den  $h$ -Werten der Tabelle 2 nach der Formel (1) die Aktivierungsarbeit der Reaktion berechnet. Um Raum zu sparen, sind in der Tabelle 3 nur die Mittelwerte ( $A_h$ ) zusammengestellt. Die  $A_h$ -Werte fallen etwas niedriger aus als die  $A$ -Werte (vgl. die  $d A$ -% der Tabelle 3). Dies verursacht die Temperaturabhängigkeit der  $D$ -Werte.

#### Zusammenfassung

Es wird die Geschwindigkeit der Monobromacetat- und Thio-sulfationenreaktion in verschiedenen konzentrierten wäßrigen Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton, Carbamid und Rohrzucker bei 15°, 25°, 35°, 45° und 55°C gemessen.

Die Temperaturkoeffizienten nehmen allgemein mit der Temperatur ab.

Die benützten Nichtelektrolyte setzen den Temperaturkoeffizienten etwas (bis 5%) herab. In Carbamid- und Rohrzuckerlösungen ist der Temperaturkoeffizient unabhängig, in Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol- und Acetonlösungen dagegen abhängig von der Nichtelektrolytenkonzentration.

Die aus den BRÖNSTED'schen  $h$ -Konstanten berechneten Temperaturkoeffizienten verhalten sich gleich.

Bei allen untersuchten Nichtelektrolyten bzw. Konzentrationen derselben ändert sich sowohl  $\log k$ , wie auch  $\log h$  linear mit  $1/T$ .

Die benützten Nichtelektrolyte setzen die Aktivierungsarbeit etwas (bis 7,1%) herab.

<sup>1)</sup> Á. v. KISS u. P. VASS, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 305.



Die Aktivierungsarbeit nimmt mit der Temperatur etwas ab.

Die aus den BRÖNSTED'schen  $h$ -Konstanten berechneten Aktivierungsarbeiten verhalten sich gleich.

Die nach der ARRHENIUS'schen Formel berechneten und experimentell gefundenen  $k$ -Werte stimmen innerhalb 3% miteinander überein.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

**Szeged** (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Mai 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1935.

## Über den Mechanismus von Reaktionen, bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren

Von Á. v. KISS und A. URMÁNCZY

Mit 3 Figuren im Text

### Einleitung

Die Durchlässigkeit von natürlichen und künstlichen Membranen ist besonders seitens der Physiologen wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>. Weiterhin wurden die Zeitgesetze der Dialyse untersucht und es wurden dabei mehrere Gesetzmäßigkeiten festgestellt<sup>2)</sup>. Es fehlen aber Versuchsdaten, den Mechanismus von solchen Reaktionen betreffend, bei welchen die Reaktionskomponenten beim Stattfinden der Reaktion durch eine durchlässige Membran diffundieren müssen. Deshalb wurde diese Frage in dem hiesigen Institut in Angriff genommen<sup>3)</sup>.

Die Versuche wurden bei  $25 \pm 0,03^\circ\text{C}$  ausgeführt. Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend, verweisen wir auf eine frühere Arbeit<sup>4)</sup>. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt angesehen.

Die Versuche wurden mit aus chromgegerbtem Kalbsdarm<sup>5)</sup>, aus Dialysenpapier Nr. 608 von Schleicher & Schüll und aus Pergamentpapier Nr. 2,5 verfertigten Membranen ausgeführt. Es hat sich herausgestellt, daß die aus verschiedenen Stellen desselben Pergamentblattes bzw. Lederstückes herausgeschnittenen Membranen

<sup>1)</sup> Die Literatur vgl. bei K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. F. Enke, Stuttgart 2 (1928), 651, 855.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER und seine Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 261; 168 (1928), 145, 150; 159 (1927), 236; 172 (1928), 426; 184 (1929), 97; 196 (1932), 33, 44, 50, 55, 61; 222 (1935), 113; J. TERADA, Z. phys. Chem. 109 (1924), 199; A. BETHE, H. BETHE u. Y. TERADA, Z. phys. Chem. 112 (1924), 250; H. MOMMSEN, Z. phys. Chem. 118 (1925), 347.

<sup>3)</sup> H. MÁRTON, Dissertation, Szeged 1934. A. URMÁNCZY, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935), 239.

<sup>4)</sup> A. URMÁNCZY, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935), 239.

<sup>5)</sup> Die Bereitung vgl. bei A. URMÁNCZY, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935), 239.



etwas verschiedene Durchlässigkeit haben. So wurden die einzelnen Versuchsreihen möglichst mit derselben Membran ausgeführt. Die mit verschiedenen Membranen ausgeführten Versuche wurden auf die als Grundlage gewählte Membran umgerechnet. Da die Durchlässigkeit der Membranen mit der Zeit sich ändert, wurde sie von Zeit zu Zeit kontrolliert.

### Die Form der Geschwindigkeitsgleichung

Werden in den beiden, durch eine durchlässige Membran getrennten Reaktionsräumen die Lösungen entsprechend stark gerührt, so können die Konzentrationen der Lösungen überall in den Räumen *A* und *B* gleich angenommen werden. Die Diffusion findet statt in den beiderseits an der Membran anhaftenden dünnen und unbeweglichen Diffusionsschichten  $d_A$  und  $d_B$ , weiterhin in den Poren der Membran. Wird in den Raum *A* eine Säure oder eine Base von der Konzentration *a* gegeben, so wird die Säure- oder Basenkonzentration nach der Zeit *t* im Raume *A* nur  $a-x$  und im Raume *B*, *x* sein. In jedem Momente kann die durch die Membrandiffusion verursachte Konzentrationsabnahme im Raume *A* nach der Formel:

$$dx/dt = q k [(a-x) - x] / v = q k (a - 2x) / v \quad (1)$$

angegeben werden. Hier sind *q* die Oberfläche der Membran in cm<sup>2</sup>, *v* das Volumen der Lösung in cm<sup>3</sup>, *k* ist die auf die Flächeneinheit der Membran und auf die Volumeinheit der Lösung bezogene Dialysenkonstante. Sie ist eine zusammengesetzte Größe. Sie hängt nämlich ab im Sinne der Diffusionsgleichung von Fick<sup>1)</sup> von dem Diffusionskoeffizienten des betreffenden Stoffes in dem benützten Lösungsmittel, von dem Diffusionsvermögen des betreffenden Stoffes durch die Poren der Membran, weiterhin von der Dicke der Membran und den beiden Diffusionsschichten  $d_A$  und  $d_B$ .

Werden die beiden Ausgangsstoffe getrennt in die Gefäße *A* bzw. *B* eingeführt, so müssen sie zum Stattfinden der Reaktion durch die Membran diffundieren. Bei Neutralisationsvorgängen (die diesmal zur Besprechung gelangen) geht die Reaktion in dem Reaktionsraume momentan vor sich. So bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit den Verlauf des Gesamtvorganges. Deshalb hat man zu rechnen mit der Zudiffusion der Ausgangsstoffe in dem Reaktionsraume und mit der Wegdiffusion der Reaktionsprodukte von dem Reaktionsorte. Diese beiden Vorgänge werden mit kommen-

<sup>1)</sup> A. FICK, Pogg. Ann. 94 (1855), 59.

surabler Geschwindigkeit nebeneinander verlaufen, und von dem relativen Diffusionsvermögen der beiden Ausgangsstoffe wird es abhängen, ob die Reaktion in den Poren der Membran oder aber in einer der beiden Schichten ( $d_A$  oder  $d_B$ ) vor sich gehen wird.

Wird das Gefäß  $A$  mit einer Säure und das Gefäß  $B$  mit einer Base in äquivalenter Konzentration beschickt, so gibt die Gleichung:

$$dx/dt = (k_b + k_s)(a - x) q/v \quad (2)$$

die Titerabnahme der Säure bzw. der Base an. Hier bedeuten, die früheren Bezeichnungen beibehalten,  $k_b$  bzw.  $k_s$  die Dialysenkonstanten der betreffenden Base bzw. Säure.

Tabelle 1

System	$N=20$	50	100	200	300	400	500	600
H <sub>2</sub> O   0,1 m-CH <sub>3</sub> COOH	0,0090	0,0107	0,0130	0,0160	0,0170	0,0173	0,0175	0,0177
H <sub>2</sub> O   0,1 m-NaOH . .	0,0163	0,0196	0,0226	0,0262	0,0280	0,0290	—	—
H <sub>2</sub> O   0,05 m-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	0,0200	0,0260	0,0330	0,0395	0,0413	0,0420	—	—
H <sub>2</sub> O   0,1 m-HCl . . .	0,0244	0,0308	0,0387	0,0462	0,0491	0,0500	0,0503	0,0610
H <sub>2</sub> O   0,5 m-HCl . . .	0,0265	0,0345	0,0430	0,0540	0,0615	—	—	—
0,25 m-KCl   0,25 m-KCl + 0,1 m-HCl .	0,0370	0,0455	0,0590	0,0780	0,0860	0,0896	0,0910	0,0920
0,5 m-KCl   0,5 m-KCl + 0,1 m-HCl . . .	0,0465	0,0600	0,0743	0,0915	0,1040	—	—	—
1,0 m-KCl   1,0 m-KCl + 0,1 m-HCl . . .	0,0520	0,0615	0,0730	0,0865	0,0955	0,1030	—	—
2,0 m-KCl   2,0 m-KCl + 0,1 m-HCl . . .	0,0410	0,0530	0,0670	0,0810	0,0890	0,0950	0,1010	—

Die Gültigkeit der Formel (1) hat URMÁNCZY<sup>1)</sup> bei der Diffusion von HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH und NaOH sowohl in reinem Wasser als auch in verschiedenen konzentrierten Neutralsalzlösungen gezeigt. Laut Daten der Tabelle 1 fällt die Dialysenkonstante der untersuchten Basen ( $k_b$ ) bzw. Säuren ( $k_s$ ) bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen verschieden aus.

Die Formel (2) hat sich wieder bei den Neutralisationsvorgängen als gültig erwiesen. Um Raum zu sparen, werden keine Versuche in extenso wiedergegeben. Die Mittelwerte der Neutralisationskonstanten ( $k$ ) sind in den Tabellen 2—4 zusammengestellt.  $k$  hängt von der benützten Säure bzw. Base, weiterhin von dem Lösungsmittel ab. Wie ersichtlich, fällt  $k$  größer aus als die Summe von  $k_b + k_s$ <sup>2)</sup>. Die Ursache davon ist, daß zum Stattfinden der Neutralisation die beiden in entgegengesetzter Richtung diffundierenden

<sup>1)</sup> A. URMÁNCZY, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935), 239.

<sup>2)</sup> Die  $k_b$  und  $k_s$ -Werte der Tabellen 2—4 sind durch graphische Extrapolation aus den Daten der Tabelle 1 erhalten.



Ausgangsstoffe (die Base und die Säure) einen kürzeren Weg durchzumachen brauchen, als bei der Dialyse<sup>1)</sup>.

Tabelle 2  
System: 0,1 m-HCl | 0,1 m-NaOH

N	$k_{\text{gef.}}$	$k_S + k_B$	Abw. %	$k_{\text{ber.}}$
19,4	0,0490	0,0415	-14,1	0,0483
33	0,0542	0,0455	-16,1	0,0542
62	0,0623	0,0533	-14,1	0,0620
98	0,0681	0,0612	-9,6	0,0677
260	0,0823	0,0769	-5,2	0,0811
400	0,0882	0,0794	-8,7	0,0871
580	0,0910	0,0813	-11,9	0,0923
1009	0,0978	—	—	0,0995

Tabelle 3  
System: 0,05 m-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | 0,1 m-NaOH

N	$k_{\text{gef.}}$	$k_S + k_B$	Abw. %	$k_{\text{ber.}}$
18,4	0,0426	0,0373	-12,2	0,0425
83	0,0637	0,0523	-20,7	0,0659
256	0,0884	0,0688	-21,7	0,0879
400	0,0955	0,0728	-21,7	0,0930
555	0,0978	0,0743	-25,0	0,0991

Tabelle 4  
System: 0,1 m-Essigsäure | 0,1 m-NaOH

N	$k_{\text{gef.}}$	$k_S + k_B$	Abw. %	$k_{\text{ber.}}$
32	0,0330	0,0287	-12,0	0,0326
82	0,0381	0,0339	-11,7	0,0384
256	0,0482	0,0436	-8,8	0,0478
565	0,0558	—	—	0,0559

Tabelle 5  
 $k_{\text{ber.}} = A + B\sqrt{N} + C\sqrt[3]{N}$

System	A	B	C
0,1 m-HCl   0,1 m-NaOH . . . . .	- 0,00127	- 0,00162	+ 0,02701
0,05 m-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   0,1 m-NaOH . . . . .	- 0,02480	- 0,00256	+ 0,03780
0,1 m-Essigsäure   0,1 m-NaOH . . . . .	+ 0,01480	- 0,00056	+ 0,00662

### Über den Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Bei Reaktionen, die an der Grenzfläche zweier sich nicht mischbaren Flüssigkeiten vor sich gehen, wurde allgemein ein linearer Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Tourenzahl

<sup>1)</sup> Da die benützten Basen und Säuren als starke Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, sollte man eigentlich mit den Ionenbeweglichkeiten und mit den dadurch bedingten Diffusionspotentialen rechnen.

des Rührers beobachtet<sup>1)</sup>. Den Einfluß des Rührens auf die Geschwindigkeit von Dialysenvorgängen hat unseres Wissens zuerst MÁRTON<sup>2)</sup>, dann eingehender URMÁNCZY<sup>3)</sup> untersucht.

Um von dem Einfluß des Rührens auf die Dialysen- bzw. Neutralisationsvorgänge ein richtiges Bild zu haben, muß die Rührgeschwindigkeit in weiten Grenzen variiert werden, weiterhin müssen Membranen von schwacher und starker Durchlässigkeit in Betracht gezogen werden.

Wird die stark durchlässige chromgegerbte Kalbsdarmmembran benützt, so ändert sich die Dialysenkonstante (Tabelle 1) mit der Tourenzahl nach einer quadratischen Gleichung:

$$k = A + B \sqrt{N}. \quad (3)$$

Hier sind  $A$  und  $B$  das System charakterisierende, von der Tourenzahl unabhängige Konstanten<sup>4)</sup>. Um zu sehen, wie sich  $k$  mit der Rührgeschwindigkeit bei den Neutralisationsvorgängen ändert, wurde bei den Systemen HCl-NaOH (Tabelle 2), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH (Tabelle 3) und CH<sub>3</sub>COOH-NaOH (Tabelle 4) die Tourenzahl des Rührers in weiten Grenzen variiert. Wurde dabei die chromgegerbte Kalbsdarmmembran benützt, so erhält man die Gleichung:

$$k = A + B \sqrt{N} + C \sqrt[3]{N}. \quad (4)$$

Hier sind  $A$ ,  $B$  und  $C$  das System charakterisierende, von der Tourenzahl unabhängige Konstanten (Tabelle 5). Die Brauchbarkeit der Gleichung (4) beweist die gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen bzw. berechneten  $k$ -Werte der Tabellen 2—4.

Wird das schwach durchlässige Dialysenpapier Nr. 608 von Schleicher & Schüll bzw. das Pergamentpapier Nr. 2,5 als Membran benützt und wird die Tourenzahl von 100 auf 200 gesteigert, so ändert sich  $k$  nur mit 5%. Da die einzelnen Versuche mit einem Fehler von  $\pm 2\%$  behaftet sein können, übersteigt die erwähnte Abweichung kaum den Versuchsfehler. So erreicht man bei den schwach durchlässigen Membranen schon bei einer Touren-

<sup>1)</sup> A. KLEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 58; **142** (1929), 431; K. JABÉCZYNSKI, W. WIECKOWSKI und A. KLEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 343; H. SZEKERES, Dissertation, Szeged 1933. Diese Feststellung kommt, wie später gezeigt wird, davon, daß die Tourenzahlen nicht entsprechend stark variiert bzw. die Versuchsbedingungen nicht entsprechend gewählt wurden.

<sup>2)</sup> H. MÁRTON, Dissertation, Szeged 1934.

<sup>3)</sup> A. URMÁNCZY, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4** (1935), 239.

<sup>4)</sup> Vgl. ausführlicher A. URMÁNCZY, l. c.



zahl von 200—300 pro Minute praktisch den Grenzwert der Dialysenkonstante. D. h. unter solchen Umständen kommt die Membrandurchlässigkeit ohne die störenden Wirkungen der Diffusionsschichten  $d_A$  und  $d_B$  zur Geltung. So sollen die Zeitgesetze der Dialyse bei schwach durchlässigen Membranen studiert werden.

Wird bei den Neutralisationsreaktionen das Dialysenpapier Nr. 608 bzw. das Pergamentpapier Nr. 2,5 benützt, so wird  $k$  von einer gewissen (120 pro Minute) Tourenzahl an unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. Dies kommt davon, daß vorwiegend die Durchdringung der Reaktionskomponenten durch die Membran die Geschwindigkeit der Neutralisation bestimmt. Die Diffusion durch die Schichten  $d_A$  und  $d_B$  spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Will man die Rolle der Membranen bei Neutralisationsvorgängen studieren, so sollte man beim kräftigen Rühren mit schwach durchlässigen Membranen arbeiten.

#### Über die Neutralsalzwirkung

BRINTZINGER und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup>, weiterhin TERADA<sup>2)</sup> und MOMMSEN<sup>3)</sup> haben die durch Neutralsalze verursachte Änderung der Dialysekoeffizienten von verschieden starken Elektrolyten eingehend untersucht. Nach diesem Tatsachenmaterial ist zu erwarten, daß die Neutralsalzwirkung bei den mit Membrandiffusion verknüpften Reaktionen eine verwickelte Erscheinung sein wird.

Die Neutralsalze können nämlich auf verschiedene Weise die Porenweite und somit auch die Durchlässigkeit der Membran ändern.

Sie können die Ausbildung des Membranpotentials und dadurch auch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Sie ändern den Grad der Hydratation der Ionen und dadurch auch das Durchdringungsvermögen derselben.

Sie können mit den diffundierenden Stoffen bzw. mit den Ionen derselben rascher oder langsamer wandernde Komplexe bilden.

Da wir über die Größe dieser Wirkungen einstweilen nichts voraussagen können, so sind wir auf die experimentelle Arbeit angewiesen. So hat URMÁNCZY<sup>4)</sup> bei der stark durchlässigen chromgegerbten Kalbsdarmmembran bei sonst gleichbleibenden Versuchs-

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER und seine Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 97; 196 (1931), 61.

<sup>2)</sup> Y. TERADA, Z. phys. Chem. 112 (1924), 250.

<sup>3)</sup> H. MOMMSEN, Z. phys. Chem. 118 (1925), 347.

<sup>4)</sup> A. URMÁNCZY, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935), 239.

Tabelle 6

N = 120, n mol. KCl + 0,1 m-HCl   n mol. KCl + 0,1 m-NaOH						
KCl mol. . . . .	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0
$k_{\text{gef.}}$ . . . . .	0,0715	0,1130	0,1160	0,1311	0,1463	0,1410
$k_S$ . . . . .	0,0407	0,0640	0,0800	0,0805	0,0670	0,0597
$k_B$ . . . . .	0,0233	0,0370	0,0420	0,0437	0,0440	0,0430
N = 120, n mol. NaNO <sub>3</sub> + 0,1 m-HNO <sub>3</sub>   n mol. NaNO <sub>3</sub> + 0,1 m-NaOH						
NaNO <sub>3</sub> mol. . . . .	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0
$k_{\text{gef.}}$ . . . . .	0,0715	0,1250	—	0,1372	0,1310	0,1155
$k_S$ . . . . .	0,0407	0,0600	—	0,0685	0,0613	0,0495
$k_B$ . . . . .	0,0235	0,0340	—	0,0365	0,0360	0,0337
N = 120, n mol. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   n mol. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m-NaOH						
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mol. . . . .	0	0,25	0,5	1,0	1,5	—
$k_{\text{gef.}}$ . . . . .	0,0703	0,0685	0,0655	0,0595	0,0580	—
$k_S$ . . . . .	0,0340	0,0353	0,0307	0,0225	0,0272	—
$k_B$ . . . . .	0,0235	0,0212	0,0205	0,0210	0,0225	—

bedingungen den Einfluß von verschieden konzentrierten NaCl, NaNO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen auf die Dialysengeschwindigkeit von HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaOH untersucht. Seine Resultate können folgenderweise zusammengefaßt werden.

Die Dialysengeschwindigkeit der Säure- und Laugenlösungen nimmt allgemein mit der Neutralsalzkonzentration anfangs zu, er-

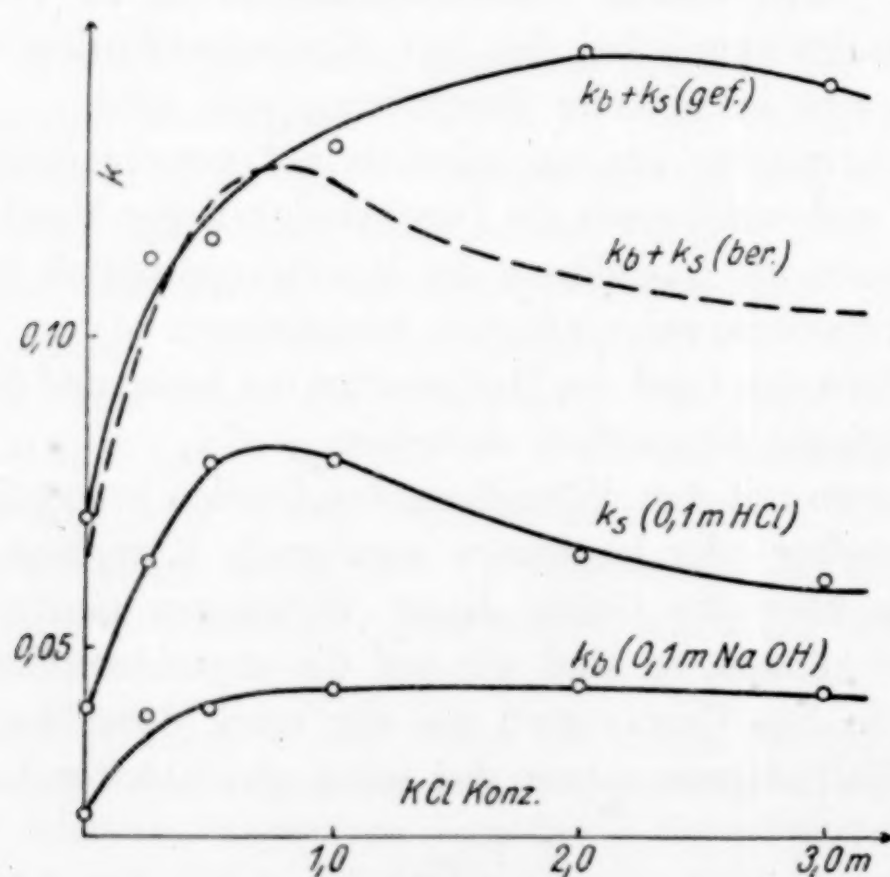


Fig. 1

reicht ein Maximum und fällt wieder ab. Die anfängliche Beschleunigung und die spätere Verlangsamung sind spezifische Funk-



tionen der diffundierenden Säure bzw. Base und der benützten Neutralsalzlösung.

Um zu sehen, inwieweit die Neutralisationsgeschwindigkeit bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen von der Konzentration

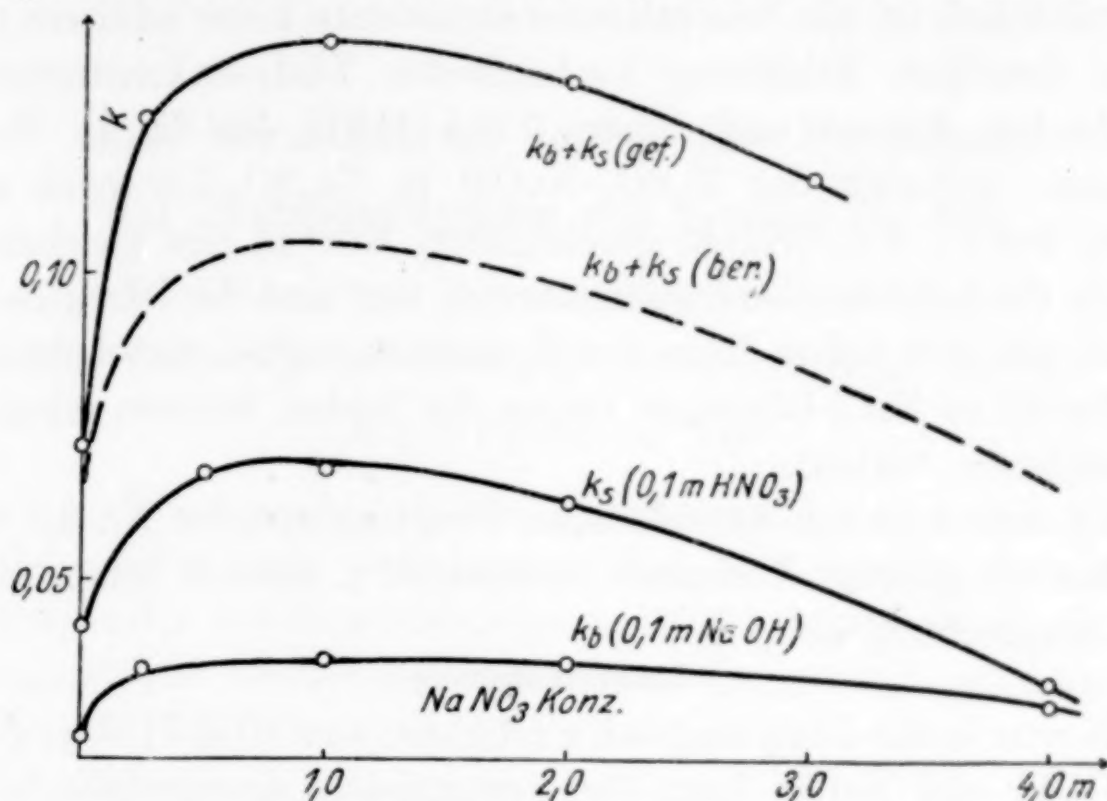


Fig. 2

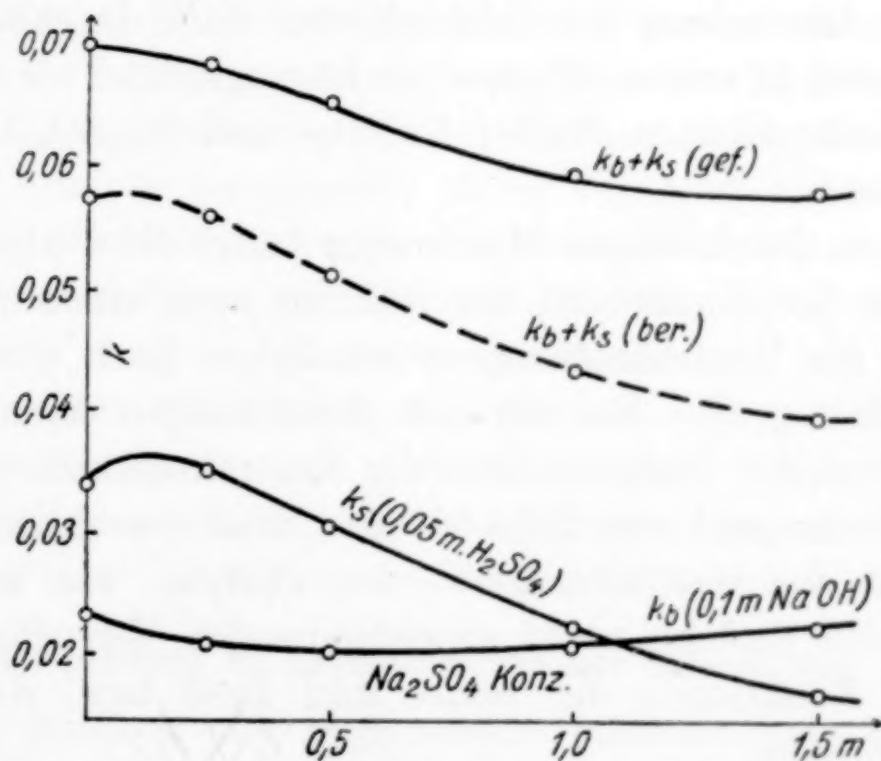


Fig. 3

des als Lösungsmittel benützten Neutralsalzes abhängt, wurden die  $k$ -Werte bei den Systemen  $\text{HCl-NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$  und  $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$  in verschieden konzentrierten  $\text{NaCl}$ -,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen gemessen. Die  $k$ -Werte findet man in der Tabelle 6 zusammengestellt bzw. in den Fig. 1—3 aufgezeichnet.

Wie ersichtlich beschleunigen bei kleiner Konzentration NaCl und  $\text{NaNO}_3$  die Neutralisationsgeschwindigkeit, in ihren konzentrierten Lösungen wirken sie verlangsamernd. In  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen beobachtet man bei jeder Konzentration eine Abnahme der  $k$ -Werte. Wie ersichtlich ist die Neutralisationskonstante keine additive Größe der in derselben Salzlösung beobachteten Dialysenkonstanten der betreffenden Säuren und Basen. Bei  $\text{HNO}_3$ -NaOH in  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen, weiterhin bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaOH in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen zeigen die mit den  $k_s + k_b$ -Werten gezeichneten Kurven den gleichen Verlauf wie die  $k$ -Salzkonzentrationskurven, nur sind die letztgenannten Kurven mit sich selbst längs der Koordinatenachse verschoben. Bei  $\text{HCl}$ -NaOH in NaCl-Lösungen zeigen die beiden Kurven einen ganz verschiedenen Verlauf.

Bei dem schwach durchlässigen Pergamentpapier Nr. 2,5 wurde ungefähr ein gleiches Verhalten beobachtet<sup>1)</sup>, deshalb sehen wir von einer Besprechung ab.

#### Zusammenfassung

Es wurde die Dialysengeschwindigkeit von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und NaOH bzw. die Neutralisationsgeschwindigkeit der Systeme  $\text{HCl}$ -NaOH,  $\text{HNO}_3$ -NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaOH und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -NaOH mit Anwendung von schwach und stark durchlässigen Membranen sowohl in reinem Wasser als Lösungsmittel als auch in verschieden konzentrierten NaCl-,  $\text{NaNO}_3$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen bei  $25^\circ\text{C}$  gemessen.

Bei stark durchlässigen Membranen hängt die Dialysengeschwindigkeit von der Tourenzahl des Rührers nach einer quadratischen Gleichung, die Neutralisationsgeschwindigkeit nach einer Gleichung dritter Ordnung ab. Bei schwach durchlässigen Membranen wird der Grenzwert der Dialysen- bzw. der Neutralisationskonstante schon bei einer Tourenzahl von 200—300 pro Minute praktisch erreicht.

Sowohl die Geschwindigkeit der Dialyse, wie auch die der Neutralisation sind bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen spezifische Funktionen der Säure und Base bzw. der benützten Neutralsalzlösung.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

<sup>1)</sup> H. MÁRTON, Dissertation, Szeged 1934.

**Szeged** (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Juni 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1935.



## Über die niederen Sulfide des Palladiums

### Das Zustandsdiagramm des Systems Pd–PdS

VON FRIEDRICH WEIBKE UND JOACHIM LAAR

Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 10 Figuren im Text

Bei der tensionsanalytischen Untersuchung des Systems Palladium–Schwefel<sup>1)</sup> hatte sich gezeigt, daß beim thermischen Abbau eines Präparates der Zusammensetzung PdS bei 821° ein geschmolzener Bodenkörper wechselnder Zusammensetzung (66,3–67,6 Atom-% Pd) entsteht. Röntgenaufnahmen an solchen Abbaupräparaten ließen erkennen, daß es sich dabei nicht um Gemische von PdS mit metallischem Palladium handelte. Zur weiteren Untersuchung der im palladiumreichen Gebiete des Systems Pd–S sich abspielenden Vorgänge und zur Feststellung von Gleichgewichtsverbindungen wurde deshalb das Zustandsdiagramm Pd–PdS nach den Methoden der thermischen Analyse untersucht; diese Versuche wurden ergänzt durch mikroskopische und röntgenographische Beobachtungen. Systematische Untersuchungen des Systems Pd–PdS liegen bisher nicht vor. RÖSSLER<sup>2)</sup> glaubte, aus der Schwefelaufnahme von Palladium beim Erhitzen von  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  mit überschüssigem Schwefel und aus Rückstandsanalysen von palladiumreichen Präparaten nach deren Behandlung mit Königswasser zur Entfernung überschüssigen Palladiums auf eine Verbindung der Formel  $\text{Pd}_2\text{S}$  schließen zu dürfen.

#### Die Herstellung der Legierungen und ihre Untersuchung

Zum Erschmelzen der Legierungen benutzte man Palladiumblech (Heraeus) und nach RÖSSLER<sup>2)</sup> hergestellte Palladium–Schwefelpräparate mit etwa 40 Atom-% Schwefel. Zur Bereitung dieser Ausgangslegierungen wurde nach GUTBIER<sup>3)</sup> dargestelltes  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  mit Schwefel (Kahlbaum, krist. reinst) vermischt (50 g  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

<sup>1)</sup> Vgl. J. LAAR, Dissert. Hannover 1935.

<sup>2)</sup> W. RÖSSLER, Z. anorg. Chem. **9** (1895), 55.

<sup>3)</sup> A. GUTBIER, Journ. prakt. Chem. [2] **79** (1909), 235.

und 15 g S) unter einer Schutzschicht von Boraxglas im Gasofen nach FRERICH-NORMANN langsam auf helle Rotglut erhitzt. Unter Entwicklung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und unter teilweisem Abbrennen des im Überschuß vorhandenen Schwefels<sup>1)</sup> reagierte das entstandene, fein verteilte Palladium mit dem Schwefel unter Bildung einer Palladium-Schwefelschmelze. Nach etwa halbstündigem Erhitzen auf helle Rotglut ließ man die Schmelze im Ofen innerhalb einer Stunde erkalten. In Fig. 1 ist die Makroaufnahme eines so erhaltenen Regulus



Fig. 1 (natürliche Größe)

wiedergegeben; man erkennt gut ausgebildete große Kristalle in seiner Mitte, umgeben von feinkristallinem Schmelzgut am Rande. In zwei verschiedenen Versuchen erhielt man Präparate mit 62,7 und 59,6 Atom-% Pd. Die Versuchsanordnung beim Einschmelzen der Legierungen war die im hiesigen Institut übliche<sup>2)</sup>, als Schutzgas diente Stickstoff, der zunächst durch Überleiten über erhitzte Kupferdrahtnetze von der Hauptmenge des Sauerstoffs befreit wurde. Zur weiteren Reinigung passierte der Stickstoff eine in einer Intensiv-Waschflasche nach HÖNIGSCHMID befindliche Natriumhydrosulfidlösung<sup>3)</sup> und wurde anschließend über Ätzkali und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet. Als Tiegelmaterial verwendete man im Gebiete hoher Palladiumkonzentrationen (100—80 Atom-%) Pythagorasmasse, während Schmelzen mit höheren Schwefelgehalten wegen der niedrigeren Erstarrungspunkte in unglasierten Röhrentiegeln aus Hartporzellan hergestellt werden konnten. Sämtliche Legierungen wurden im Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN zusammengeschmolzen. Um an Palladium zu sparen, wurden bereits untersuchte Proben zur Herstellung weiterer Versuchsschmelzen verwendet. Zur Kontrolle der Zusammensetzung wurde etwa jeder dritte Schmelzregulus chemisch analysiert.

Wegen der Resistenz der Palladiumsulfide gegen Mineralsäuren wurde für die analytische Untersuchung der Proben der Schmelzaufschluß mit Soda und Salpeter gewählt. 0,3 g der Legierung wurden in einem Tiegel aus Sinterkorund mit 3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2$  g  $\text{NaNO}_3$  innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Schmelzen erhitzt und weiterhin 15 Minuten gut durchgeschmolzen. Die Bestimmung des

<sup>1)</sup> Atomverhältnis der Einwaage Pd : S = 1 : 1,2.

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 273.

<sup>3)</sup> Vgl. H. KAUTSKY u. H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 344.



Schwefels geschah in dem wasserlöslichen Anteil der Schmelze in üblicher Weise als Bariumsulfat; das abfiltrierte Gemisch von Palladium und Palladiumoxyd wurde zunächst im Wasserstoffstrome reduziert, das Metall in Salpetersäure gelöst und nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure mittels einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim<sup>1)</sup> gefällt.

Zur Feststellung von Konzentrationsunterschieden infolge Abbrand oder Seigerung wurden die Einwaagen zur Analyse an verschiedenen Stellen der Legierungen entnommen. Die Differenzen in der Zusammensetzung im oberen und unteren Teil der Proben lagen im allgemeinen unterhalb  $\pm 0,5\%$ , auf die stärkeren Abweichungen im Gebiet von 60—67 Atom-% Pd, die durch Schichtenbildung bedingt sind, wird noch zurückzukommen sein.

Die Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven geschah subjektiv durch Ablesung am Millivoltmeter von 15 zu 15 Sekunden, die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim Einschmelzen der Legierungen. Das Thermoelement bestand aus 0,2 mm starken Drähten aus Pt bzw. Pt/Rh, geeicht wurde mit den Schmelz- und Erstarrungspunkten von Zn, Sb, Cu, Ni<sup>2)</sup> und Pd und denen des Eutektikums Ag-Cu. Die Temperaturen der Primärausscheidung wurden im allgemeinen den Abkühlungskurven entnommen, lediglich in einigen Fällen in der Nähe von 70 Atom-% Pd mußten wegen stärkerer Unterkühlungen die Erhitzungskurven herangezogen werden. Die Temperaturen des Endes der Erstarrung, der peritektischen Umsetzung und der Umwandlung im festen Zustande ließen sich nur auf den Erhitzungskurven einwandfrei reproduzierbar ablesen, die entsprechenden Unstetigkeiten auf den Abkühlungskurven lagen z. T. bis 100° tiefer und nicht konstant. Die zur Untersuchung gelangenden Mengen der Legierungen betrugen 17—25 g, zur Festlegung vergleichbarer Haltezeiten wurde auf gleiches Volumen (2 cm<sup>3</sup>) umgerechnet.

Zur Ergänzung der aus der thermischen Analyse gewonnenen Ergebnisse wurden Schliffe von Legierungen der verschiedensten Zusammensetzungen angefertigt. Die Arbeitsweise hierbei ist bereits in einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> geschildert, über das Tempern der Legierungen zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes gilt das gleiche; die Temperzeiten konnten hier etwas verkürzt werden, sie

<sup>1)</sup> M. WUNDER u. V. THÜRINGER, Z. analyt. Chem. **52** (1913), 101; W. F. HILLEBRAND u. G. E. F. LUNDELL, Appl. Inorg. Analysis, London 1929, S. 292.

<sup>2)</sup> Die Beschaffung von schmelzpunktreinem Nickel bereitete zunächst Schwierigkeiten; ein Präparat mit 99,9% Ni wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Dr. E. LANGE, Hagen i. W. zur Verfügung gestellt.

<sup>3)</sup> FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 275—276.

betrugen bei 650° 4 Tage, bei 600° 4—5 Tage und bei 550° 5 Tage. Zur Untersuchung von Hochtemperaturgebieten wurden die Schliffproben nach dem Tempern in Eiswasser abgeschreckt. Als Ätzmittel erwies sich bei der chemischen Widerstandsfähigkeit der Palladiumsulfide nur heißes Königswasser geeignet, die Ätzdauer betrug bei schwefelreichen Zusammensetzungen bis zu 5 Minuten. Einige charakteristische Gefügebilder sind bei der Beschreibung des Zustandsschaubildes an entsprechenden Stellen gezeigt.

Die Überprüfung der auf thermischem und mikroskopischem Wege erhaltenen Resultate geschah durch Röntgenaufnahmen. Die Legierungen wurden dazu in gleicher Weise wie bei der Mikrountersuchung thermisch behandelt und nach dem Zerkleinern 1—2 Tage bei Temperaturen von 550—650° rekristallisiert. Die Debyeaufnahmen wurden in zwei verschiedenen Kameras mit einem effektiven Durchmesser von 57,2 bzw. 57,4 mm an runden Präparatstäbchen von 0,65 mm Durchmesser hergestellt. Zur Aufnahme diente Ni-gefilterte  $\text{Cu}_K$ -Strahlung einer Müller-Röhre; die Ausmessung der Linienabstände geschah mit einer geeichten Millimeterglasteilung.

#### Die erhaltenen Ergebnisse und das danach entworfene Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS

In Tabelle 1 sind die Unstetigkeiten auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven der 36 untersuchten Legierungen und des reinen Palladiums zusammengestellt. Die Schmelzproben, von denen Analysen vorliegen, sind mit *A* versehen; in den beiden ersten Spalten findet man den Palladiumgehalt<sup>1)</sup> der Legierungen nach der Einwaage und nach der Korrektur durch den Analysenbefund, es folgen in den nächsten Spalten die Temperaturen, bei denen sich die Kristallisation der Schmelzen vollzieht, und Angaben über das Erstarrungsgefüge. Die letzten beiden Spalten geben die Temperatur und Gefügeänderung einer Umwandlung im festen Zustande (eutektoider Zerfall) wieder.

Nach den Daten der Tabelle 1 und nach den Ergebnissen der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung ist das Zustandsschaubild des Systems Pd-PdS (Fig. 2) gezeichnet. Die Angabe der Konzentration geschah nach Atomprozenten, ein zweiter Maßstab (unten) zur Ermittlung der gewichtsmäßigen Zusammensetzung ist beigelegt. Die Gebiete, in denen sich die Kristallisation vollzieht (fest/flüssig), sind schraffiert. Unterhalb der Horizontalen *GB*, *KL* und *MO* sind in üblicher Weise die Haltezeiten für die

<sup>1)</sup> Sämtliche Angaben in Atom-%.



Tabelle 1  
Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im System Pd-PdS

Pd-Gehalt der Legierungen in At.-%		Erstarrung				Eutektoider Zerfall	
nach der Einwaage	korrigiert nach der Analyse	Beginn	Ende	Peritekt. Um- setzung	Gefüge	Tempe- ratur	Vor- gang
100		1553° C		—	Pd	—	—
98,8	99,3	1538	nicht beob- achtet	—	Pd + Pd <sub>4</sub> S	—	—
97,7	98,3	1519		—		—	
96,8	97,6 A	1505		—		—	
94,3	94,7	1452		—		—	
89,7	90,0 A	nicht beob- achtet	760	—		—	—
88,8	89,0		761	—		—	
87,8	87,9		760	—		—	
86,8	86,1 A		761	—		—	
85,2	85,9	1209	n. beob.	—		—	—
85,6	85,2	n. beob.	760	—		—	—
83,5	84,6	1155	n. beob.	—		—	—
84,5	84,3	nicht beob- achtet	761	—	—	—	
83,7	83,7 A		761	—	—	—	
82,7	82,7		761	—	—	—	
81,0	82,4 A	1012	n. beob.	—	—	—	
81,6	81,6	925	761	—	Pd <sub>4</sub> S + β	—	
80,6	80,6	869	760	—		—	
79,5	79,5	759	nicht beobachtet	636		nicht beob.	
79,5	78,3 A	756				556	
78,5	77,4	753				nicht beobachtet	
77,7	76,7	749				552	
76,7	75,8	740	633	636		553	
75,6	74,8	718				556	
74,5	73,8	697				554	
73,4	72,8	667	622	636	β + PdS	555	
72,5	72,0 A	636	622	—		556	
71,4	71,4	628	621	—		556	
70,5	70,5	625	622	—		558	
69,5	69,5	622	—	—		554	
64,0	67,2		624	—		556	
63,8	66,0 A		623	—		556	
62,7	64,1		623	—		554	
62,0	62,7 A	nicht beob- achtet	622	—		n. beob.	
61,6	62,3		623	—			
60,6	61,0 A		628	—			
59,6	59,6 A		626	—			

entsprechenden Kristallisations- bzw. Umwandlungsvorgänge eingetragen.

Fig. 3 gibt eine Auswahl von Strichzeichnungen der Debyeogramme des Systems Pd-PdS wieder, an denen sich leicht das Auftreten der in Fig. 2 angegebenen Phasen verfolgen läßt. Die ausgemessenen Linienabstände wurden für die Abweichung des Kameraumfanges von 180 mm und für die Stäbchendicke graphisch korrigiert.

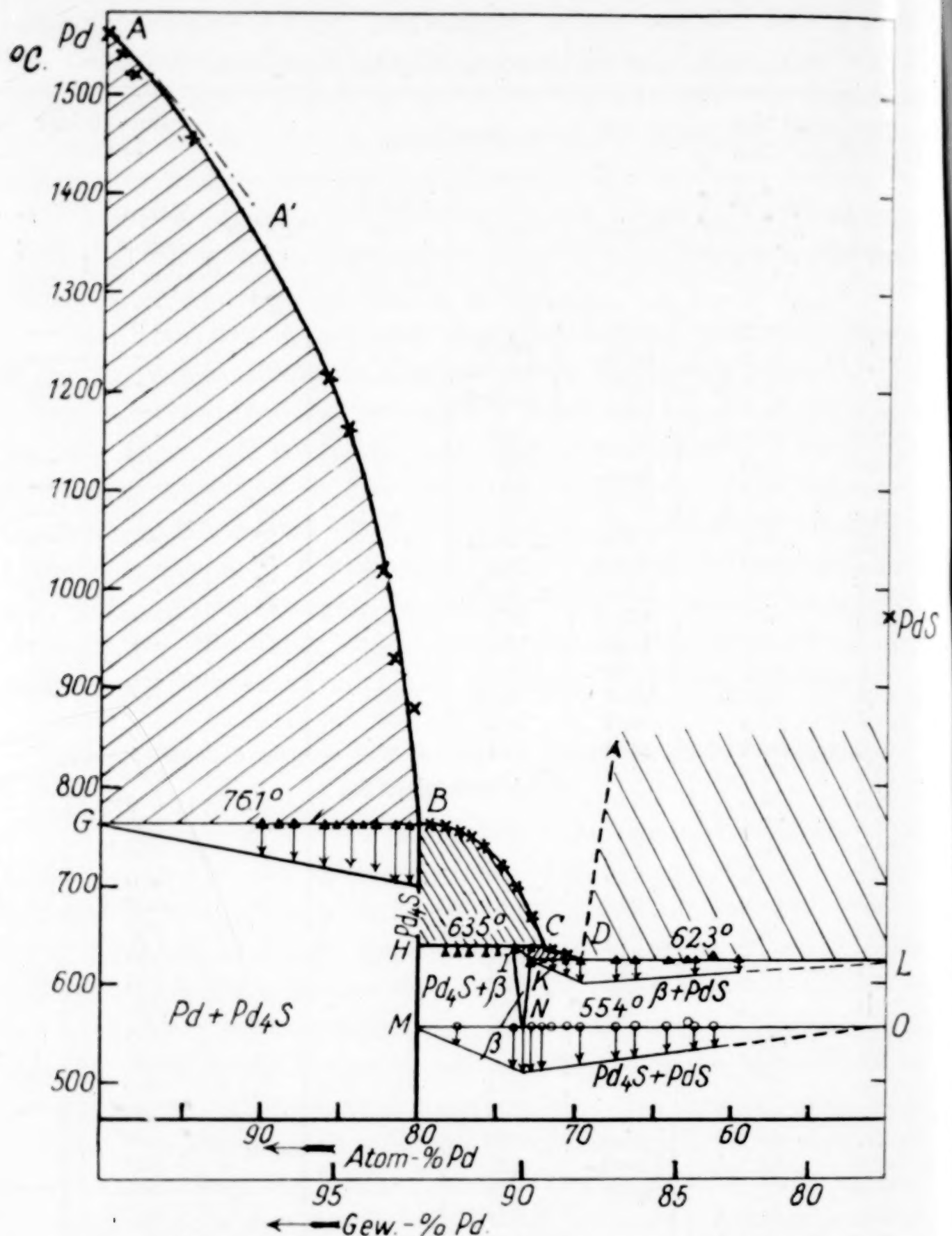


Fig. 2. Zustandsdiagramm des Systems Pd-PdS

Schwefel ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in festem Palladium unlöslich<sup>1)</sup>. Besonders sinnfällig ergibt sich dies

<sup>1)</sup> Zu dem gleichen Ergebnis gelangt A. JEDELE auf Grund von Gefügeuntersuchungen und Zerreißversuchen an Palladium mit geringen Gehalten an Schwefel. Vgl. A. JEDELE, Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (Edelmetallausschuß), Stuttgart 1935; Ref. Angew. Chemie 48 (1935), 552; Metallwirtschaft 14 (1935), 511.



aus den ersten beiden Debyeogrammen der Fig. 3, denn die Interferenzen des Palladiums werden durch Zusatz von Schwefel in ihrer Lage nicht verändert. Der Schmelzpunkt des Palladiums wird durch Hinzufügen von Schwefel stark erniedrigt, in der Fig. 2 ist die Gefrier-

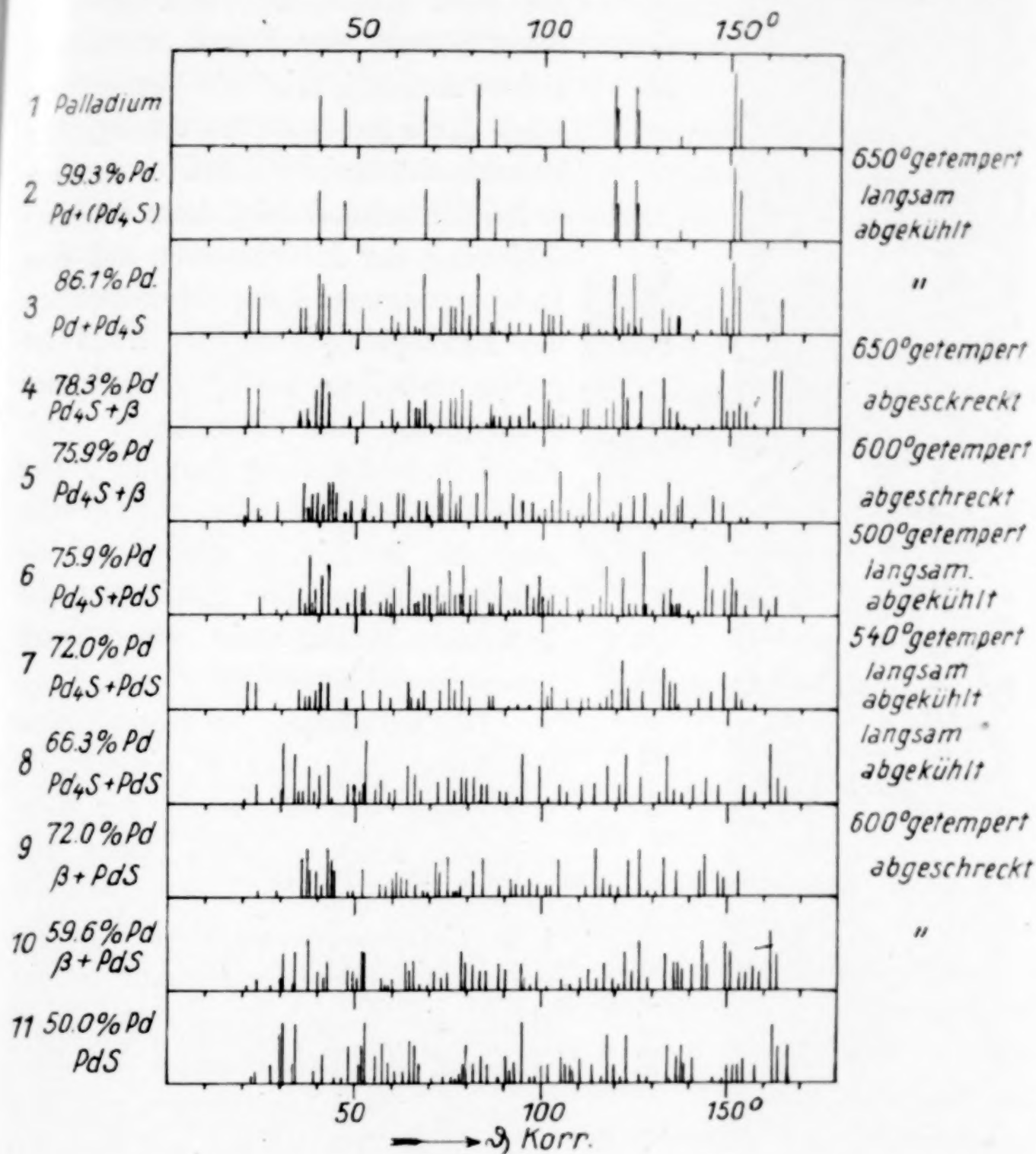


Fig. 3. Röntgenogramme des Systems Pd-PdS

punktserniedrigung, wie sie sich nach VAN'T HOFF errechnen läßt, unter der Annahme einer atomaren Lösung von Schwefel in Palladium durch die strichpunktierte Gerade AA' eingezeichnet worden. Man erkennt, daß besonders in den verdünnten Lösungen in der Nähe von A eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund vorliegt.

ungeätzt  
83,7 At.-% Pd

86,1 At.-% Pd

90,0 At.-% Pd

97,6 At.-% Pd

× 40  
99,3 At.-% Pd

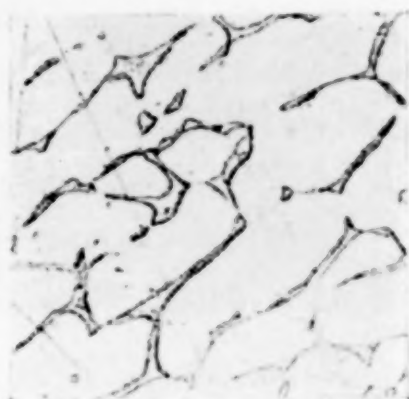
Fig. 4

Entlang *GB* erstarrt die Restschmelze zu einer Palladiumschwefelverbindung der Zusammensetzung  $\text{Pd}_4\text{S}$ ; die Änderung im Gehalt an Pd bzw.  $\text{Pd}_4\text{S}$  läßt sich an den Schliffbildern der Fig. 4 verfolgen. Bei 80 Atom-% tritt die Verbindung  $\text{Pd}_4\text{S}$  homogen auf (Punkt *B*), ihr Homogenitätsgebiet dürfte außerordentlich schmal sein, denn die Verschiebung der Interferenzen auf den Debyeogrammen beim Überschreiten des Existenzbereiches des  $\text{Pd}_4\text{S}$  ist gering und liegt fast innerhalb der Fehlergrenze der Messungen (vgl. Fig. 3 (3. und 4. Debyeogramm)). Der mikroskopische Befund sagt das gleiche aus; die in Fig. 5 wiedergegebene Mikroaufnahme einer Legierung mit 78,3 Atom-% Pd weist schon stark heterogenes Gefüge auf.

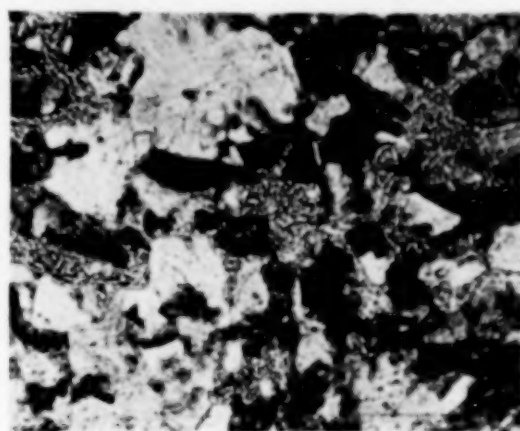
Die Aufklärung der Konstitution von Legierungen mit 60 bis 80% Pd war nach den Methoden der thermischen Analyse allein nicht mit Sicherheit möglich. Das experimentelle Untersuchungsergebnis war zunächst das folgende: Entlang *BC* erfolgt die Ausscheidung von  $\text{Pd}_4\text{S}$ , während die Restschmelze bei 635° erstarrt. Zwei Legierungen mit 71,4 und 70,5% Pd wiesen auf den Erhitzungskurven die dem völligen Aufschmelzen entsprechenden Unstetigkeiten bei 628° bzw. 625° auf, Proben geringeren Palladiumgehaltes ließen nur noch nach *D* zunehmende Wärmetönungen bei 623° erkennen. Es erfolgt demnach längs *CD* die Abscheidung einer neuen Kristallart ( $\beta$ ), die



unterhalb  $IK$  homogen auftritt. Das Schliffbild eines Präparates mit 72,0% Pd schien dies zunächst zu bestätigen, denn in der Fig. 6 sind Primärkristalle neben einer eutektischen Grundmasse zu erkennen. Man glaubte deshalb anfangs eine bei 554° beobachtete Wärmetönung einer Umwandlung  $\beta \rightarrow \beta'$  zuordnen zu müssen. Nun zeigen aber Röntgenaufnahmen an Legierungen mit 75,9 und 72,0% Pd, d. h. solchen, die nach dieser Deutung überwiegend  $\beta'$  neben wenig  $Pd_4S$  bzw.  $PdS$  enthalten sollten, nach dem Tempern bei 520° und anschließendem langsamen Erkalten keine Linien einer solchen neuen Phase, sondern nur die Interferenzen des



× 65 Königswasser  
Fig. 5. 78,3 At.-% Pd



× 65 Königswasser  
Fig. 6. 72,0 At.-% Pd

$Pd_4S$  und des  $PdS$  (vgl. die Diagramme 6 und 7 in Fig. 3)<sup>1)</sup>. Dagegen erhielt man bei der röntgenographischen Untersuchung der gleichen Proben nach dem Abschrecken von 600° und einer ebensolchen mit 59,6% Pd Interferenzen, die nach ihrer Lage nicht mit den Linien des  $Pd_4S$  und des  $PdS$  übereinstimmten, wie sich bei Vergleich der Debyeogramme 5, 9 und 10 mit denen der genannten Verbindungen (4 und 11 in Fig. 3) ergibt. Demzufolge rühren die Haltezeiten bei 554° ( $MNO$ ) nicht von einem Übergang  $\beta \rightarrow \beta'$  her, sondern dürften dem bei dieser Temperatur eintretenden eutektoiden Zerfall der  $\beta$ -Phase zukommen. Für diese Deutung sprechen 3 Beobachtungen:

1. Die Wärmetönung entlang  $MNO$ <sup>2)</sup> ist außerordentlich stark, etwa von der Größenordnung der Kristallisationswärme der Palladiumsulfide; bei einfachen Umwandlungen sind die thermischen

<sup>1)</sup> Auch das Röntgenogramm einer aus der Tensionsanalyse stammenden Probe mit 66,3 Atom-% Pd zeigt das gleiche Erscheinungsbild (vgl. Diagramm 8 der Fig. 3).

<sup>2)</sup> Vergleichbare Haltezeiten erhielt man für die eutektoiden Horizontale  $MNO$  nur auf den Erhitzungskurven getemperter und sorgfältig langsam abgekühlter Legierungen, so daß in der Fig. 2 nur eine Auswahl wiedergegeben wurde.

Effekte im allgemeinen so gering, daß sie sich häufig der subjektiven Beobachtung auf Zeit-/Temperaturkurven entziehen<sup>1)</sup>. Dagegen sind Vorgänge, die mit einer vollständigen Umkristallisation — wie hier dem eutektoiden Zerfall — verbunden sind, von außerordentlich starken Reaktionswärmen begleitet. 2. Eine Umwandlung  $\beta \rightarrow \beta'$  sollte im Gebiet der ungesättigten Mischkristalle temperaturabhängig sein, indessen liegen die beobachteten stärksten Haltezeiten der beiden der  $\beta$ -Phase benachbarten Konzentrationen 73,8 und 72,8% Pd



× 35 Königswasser

Fig. 7. 75,9 At.-% Pd

innerhalb der Fehlergrenze bei gleicher Temperatur (552 bzw. 553°). Das Schliffbild einer Legierung mit 75,9 Atom-% Pd (Fig. 7) weist Primärkristalle von Pd<sub>4</sub>S in einer eutektoid aufgespaltenen Grundmasse (Pd<sub>4</sub>S-PdS) auf. Auch in Fig. 6 ist die einfache eutektische Erstarrung offenbar von einem nachfolgenden Eutektoidzerfall überlagert.

PdS wurde dargestellt nach SMITH und KELLER<sup>2)</sup> durch Überleiten von wasserstoff-freiem Schwefelwasserstoff über Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 400°; die Analyse ergab 50,0 Atom-% S. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzte man einen Kreuzröhrenofen<sup>3)</sup>. Die Substanz wurde in einem evakuierten abgeschmolzenen Quarzröhrchen lose geschichtet; zur Vermeidung einer Schwefelabgabe der Probe wurden einige Schwefelkriställchen hinzugegeben. Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur angesehen, bei der ein Zusammensinken der Substanz unter Bildung eines abgerundeten Meniskus eintrat; das Thermoelement befand sich dabei außerhalb des Quarzröhrchens in unmittelbarer Nähe des PdS. Man erhielt in bester Übereinstimmung mit den Angaben von BERZELIUS<sup>4)</sup> den Wert  $970 \pm 5^\circ$ . Eine vollständige Strukturbestimmung des PdS liegt bisher nicht vor; BANNISTER und HEY<sup>5)</sup> geben tetragonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten  $a = 6,37 \text{ \AA}$  und  $c = 6,58 \text{ \AA}$  an.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu ARNE OELANDER, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 3819.

<sup>2)</sup> E. F. SMITH u. H. F. KELLER, Ber. **23** (1890), 3373.

<sup>3)</sup> Über die Ausführung vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 237—238.

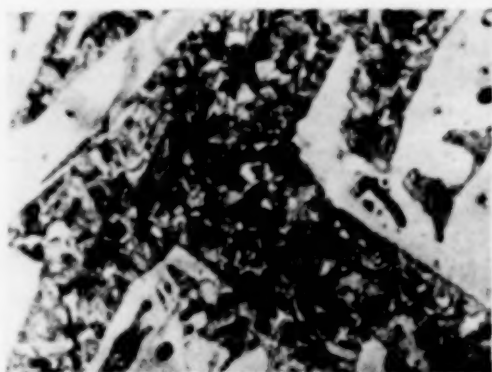
<sup>4)</sup> Schmelzhitze des Silbers; J. BERZELIUS, Pogg. Ann. **13** (1828), 487.

<sup>5)</sup> F. A. BANNISTER u. M. H. HEY, Mineral. Magazine **23** (1932), 188; Chem. Zbl. **1932**, II, 3074.



Die Löslichkeit des Palladiums in PdS ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit als klein anzusehen, denn die Verschiebung der Lage der Interferenzen auf den Debyeogrammen des PdS nach Zusatz von Palladium ist gering (vgl. Diagramm 10 und 11 in Fig. 3).

Bei der thermischen Untersuchung von Legierungen mit niedrigeren Palladiumgehalten als 69,5% ergaben sich Schwierigkeiten durch die thermische Dissoziation des PdS oberhalb 800°, unterhalb



× 65

Königswasser



× 50

Königswasser

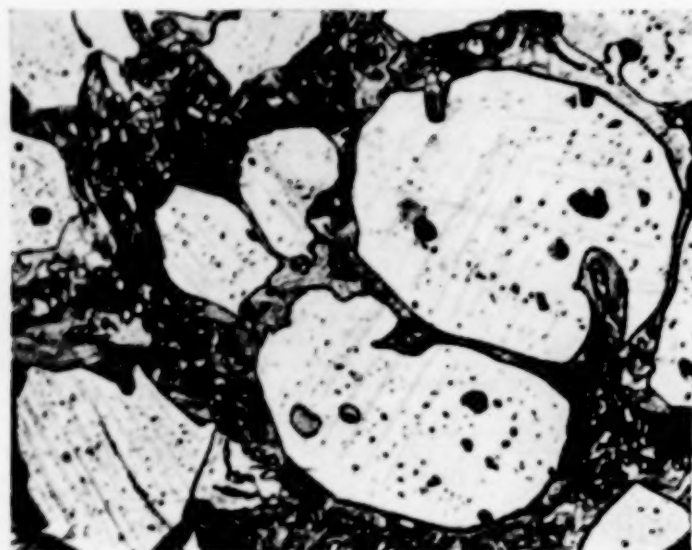
Fig. 8. 66,0 At.-% Pd, obere Schicht

Fig. 9. 66,0 At.-% Pd, untere Schicht

dieser Temperatur wurden Unstetigkeiten auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven dieser Zusammensetzungen, die auf einen Beginn der Erstarrung hindeuteten, nicht bemerkt. Die folgenden Beobachtungen sprechen dafür, daß im Gebiet von 67,5% Pd bis in die Nähe des PdS selbst eine Mischungslücke in flüssigem Zustande vorliegt:

1. Eine Legierung, die nach der Einwaage die Zusammensetzung 64% Pd und 36% S haben sollte, zeigte nach 4stündigem Tempern bei 700° und langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur makroskopisch Schichtenbildung. Die untere Schicht war einheitlich grau fein kristallin und ergab bei der chemischen Analyse 67,5% Pd, während die obere Schicht große silberglänzende Kristalle in einer grauen Grundmasse enthielt und einen Palladiumgehalt von 64,5% aufwies. Eine mechanische Trennung der beiden Komponenten der oberen Schicht war nicht möglich, nach dem Röntgenbefund ist als gesichert anzunehmen, daß die hellen Kristalle PdS sind. Die Zusammensetzung der unteren Schicht ergibt die Konzentration der Mischungslücke nach der Palladiumseite des Diagramms; indessen läßt sich vorerst über die Temperatur der Primärausscheidung innerhalb der Mischungslücke nur mit Sicherheit aussagen, daß sie oberhalb 800° liegt. In Fig. 2 ist deshalb von *D* die Richtung des Anstieges

der Liquiduskurve zur Mischungslücke gestrichelt angegeben. In Fig. 8 und 9 sind Schliffbilder der beiden Schichten wiedergegeben, die den geschilderten Befund erkennen lassen. 2. Legierungen mit weniger als 67% Pd waren oberhalb 750° auffallend zähflüssig, wie man beim Rühren mit dem Thermoelementschutzrohr bemerkte. Man könnte annehmen, daß es sich dabei um eine innerhalb eines flüssigen Zweischichtensystems mehrfach beobachtete Zähigkeit handelt<sup>1)</sup>, jedoch wird in dem vorliegenden Falle wohl auch die



× 50 Königswasser  
Kristalle in der Nähe des Thermoelementes  
Fig. 10. 61,0 At.-% Pd

Anwesenheit von ungeschmolzenem PdS dafür verantwortlich zu machen sein. 3. Im Einklang mit 2. fand man, daß schon bei Temperaturen oberhalb 700° das Thermoelement-Schutzrohr, d. h. also die kälteste Stelle des Schmelzgefäßes, mit großen hellen Kristallen von PdS bedeckt war (vgl. Mikroaufnahme Fig. 10), die auch bei Steigerung der Temperatur auf 800° sich nicht in der Schmelze lösten.

#### Zusammenfassung

Das System Pd-PdS wurde nach dem Verfahren der thermischen Analyse untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung wurden durch Schliffbilder und Röntgenaufnahmen kontrolliert und ergänzt.

1. Schwefel ist in festem Palladium unlöslich.
2. Als einzige in dem System bei Zimmertemperatur auftretende Verbindung wurde Pd<sub>4</sub>S festgestellt. Es entsteht durch peritektische Umsetzung.

<sup>1)</sup> Vgl. W. BILTZ, FR. WEIBKE u. E. MAY, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 134.



3. Eine bei hoher Temperatur beständige Phase ( $\beta$ ) erleidet bei  $554^\circ$  einen eutektoiden Zerfall in  $\text{Pd}_4\text{S}$  und  $\text{PdS}$ .

4. Legierungen mit einem Pd-Gehalt unter 69,5 Atom-% wiesen beim Erstarren schon makroskopisch Schichtenbildung auf. Der analytische Befund und das physikalische Verhalten von Schmelzen dieser Konzentration führte zur Annahme einer Mischungslücke im flüssigen Zustand.

5. Der Schmelzpunkt des  $\text{PdS}$  wurde zu  $970 \pm 5^\circ$  gefunden.

Herrn Prof. Dr. W. BILTZ danken wir für die Anregung zu dieser Untersuchung und für ihre Förderung durch Überlassung der Instituts-mittel.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1935.

## Über komplexe Pyrrolo- und Indylosalze

Von O. SCHMITZ-DUMONT und ST. PATERAS

Mit 2 Figuren im Text

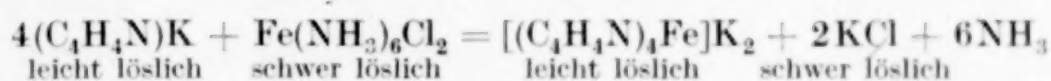
Im folgenden beschreiben wir eine Reihe von Pyrrol- und Indolmetallverbindungen, die an die Seite der komplexen Halogenosalze zu stellen sind; statt der Halogenatome befinden sich Pyrrol- bzw. Indolreste im Anion. Die von uns dargestellten Pyrrolo- und Indyloverbindungen leiten sich von den zweiwertigen Metallen Eisen, Kobalt und Nickel sowie vom dreiwertigen Chrom und Kobalt ab.

Als Vertreter des einfachsten Typus dieser neuen Klasse von Komplexsalzen sei zunächst eine Pyrrolverbindung angeführt, die man als Doppelsalz zwischen einem Molekül Dipyrryleisen und zwei Molekülen Pyrrolkalium auffassen kann:  $(C_4H_4N)_2Fe \cdot 2C_4H_4NK$ . Es ist naheliegend, dem Eisen die Rolle eines Zentralatoms zu erteilen, um das 4 Pyrrolreste gruppiert sind. Diese koordinationschemische Betrachtungsweise führt zu folgender Konstitutionsformel (I):  $[(C_4H_4N)_4Fe]K_2$ . Man kann diese Verbindung als Tetrapyrroloeisen(II)-dikalium bezeichnen; sie läßt sich formal von den Tetrahalogenoferroaten  $[FeX_4]Me_2^1$  ableiten, indem man die Halogenatome durch Pyrrolyreste ersetzt.

Die Darstellung des Komplexsalzes I konnte nicht in wäßriger Lösung vorgenommen werden, da die meisten Metallsalze des Pyrrols vollkommene Hydrolyse erleiden; das gleiche gilt für die Metallverbindungen des Indols. Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Lösungen in flüssigem Ammoniak, da in diesem Medium Pyrrol und Indol deutlich Säureeigenschaften besitzen. Deshalb kommt zur Darstellung von Metallverbindungen des Pyrrols und Indols in erster Linie flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium in Frage. Während die Halogenoferroate durch Vereinigung der gelösten Komponenten, Eisen(II)-halogenid und Alkalihalogenid, erhalten werden, ist es nicht möglich auf analogem Wege die komplexe Pyrroloverbindung I zu gewinnen, da es nicht gelang, Dipyrryleisen in flüssigem Ammoniak darzustellen. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß diese letztere



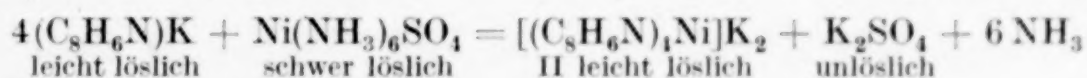
Verbindung in flüssigem Ammoniak überhaupt nicht beständig ist, sondern eine vollkommene Ammonolyse erleidet unter Bildung von Eisen(II)-amid, das unter Ammoniakabspaltung in Eisen(II)-nitrid übergeht. Bei dem Versuch, Dipyrroleisen durch doppelten Umsatz von Hexamineisen(II)-chlorid mit Pyrrolkalium darzustellen, erhielten wir direkt das Komplexsalz I, obwohl Eisen(II)-chlorid in großem Überschuß angewandt wurde. Das primär sich bildende Dipyrroleisen wird danach durch noch nicht umgesetztes Pyrrolkalium sofort komplex gebunden. Daraus kann man auf eine ziemlich große Stabilität des Tetrapyrroloeisen-Ions in flüssigem Ammoniak schließen. Die Möglichkeit, das Komplexsalz I in annähernd reinem Zustand zu gewinnen, beruht auf seiner guten Löslichkeit in flüssigem Ammoniak einerseits und der Schwerlöslichkeit des Hexamineisen(II)-chlorids und Kaliumchlorids andererseits:



Das Pyrroloeisensalz schied sich beim Abdampfen der filtrierten Lösung aus in Form einer farblosen, äußerst luftempfindlichen Kristallmasse.

Bei der Vereinigung der Ausgangsstoffe gab sich eine in geringem Maße verlaufende Ammonolyse durch die Abscheidung von schwarzem Eisennitrid zu erkennen. Wahrscheinlich wird ein geringer Teil des primär entstehenden Dipyrroleisens ammonolytisch zersetzt unter Bildung von Eisen(II)-amid, das aber sofort durch Ammoniakabspaltung in Eisennitrid übergeht.

Eine der Komplexverbindung I analog aufgebaute Nickelverbindung mit 4 Indylresten im Anion (II) erhielten wir durch Umsatz von Hexamminnickel(II)-sulfat mit Indolkalium in flüssigem Ammoniak:



Trotzdem Nickelsulfat in großem Überschuß angewandt wurde, resultierte nicht das einfache Nickelsalz des Indols, sondern direkt die Komplexverbindung als gelbbraune Kristallmasse. Danach besitzt auch der Indylonickelkomplex eine recht große Stabilität in flüssigem Ammoniak. Die als Tetraindylonickel(II)-dikalium zu bezeichnende Verbindung (II) kann den Tetracyanonickel(II)-salzen  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{Me}_2$  an die Seite gestellt werden. Die Doppelhalogenide des Nickels sind meist nach dem Typus  $[\text{NiX}_3]\text{Me}^1$  aufgebaut; danach würde der einfach negativ geladene Indylrest dem CN-Ion näher als einem Halogenion stehen.

Wenn somit die Existenz eines stabilen Tetrapyrroloeisen- und Tetraindylonickel-Ions in flüssigem Ammoniak anzunehmen ist, so

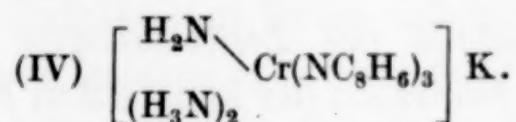
folgt daraus noch nicht mit zwingender Notwendigkeit, daß diese Komplexionen auch im Kristall als in sich geschlossene Baugruppen vorhanden sind, so daß über die wahre Koordinationszahl des Zentralatoms im Kristall keine sicheren Aussagen gemacht werden können. Eine röntgenographische Untersuchung würde vielleicht hierüber Auskunft geben. Auch für den gelösten Zustand ist die wahre Koordinationszahl des Zentralatoms nicht eindeutig anzugeben, da es nicht ausgeschlossen ist, daß sich beim Lösen in flüssigem Ammoniak an das Eisen- bzw. Nickelatom noch  $2\text{NH}_3$ -Moleküle addieren, die aber so locker gebunden sind, daß sie beim Auskristallisieren der festen Verbindungen wieder abgespalten werden.

In der Reihe der Halogenide der zweiwertigen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel besitzen die Kobalt(II)-halogenide die geringste Neigung zur Bildung von komplexen Halogenosalzen. Eine ähnliche Abstufung zeigen die entsprechenden Indolverbindungen dieser Metalle. Es gelang nicht, das dem komplexen Nickelsalz II analoge Tetraindylokobaltsalz darzustellen. Das durch Umsatz von Kobalt(II)-sulfat mit Indolkalium erhaltene tiefviolettblaue Reaktionsprodukt erwies sich als eine durch partielle Ammonolyse entstandene Komplexverbindung, in der das Kobaltatom die scheinbare Koordinationszahl 3 besitzt. Das Analysenergebnis weist auf das Vorliegen eines Stoffes von der Formel (III)  $[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_2\text{CoNH}_2]\text{K}$  hin. Dieses Komplexsalz ist in flüssigem Ammoniak im Gegensatz zur Pyrryl-eisen- und Indyl-nickelverbindung sehr unbeständig; es unterliegt leicht einer vollkommenen Ammonolyse, wobei als Endprodukt ein schwarzer Stoff, wahrscheinlich Kobaltnitrid, zur Abscheidung kommt. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Verbindung auch nur in annähernd analysenreinem Zustand zu gewinnen.

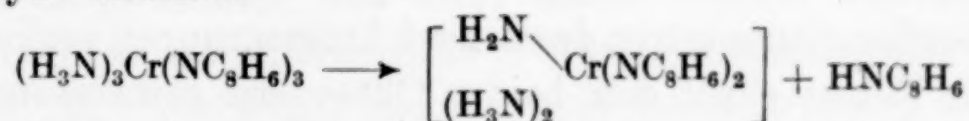
Enthalten die bisher beschriebenen Verbindungen im Höchsthalle 4 Pyrryl- oder Indylreste im Anion, so war zu vermuten, daß beim Übergang zu den dreiwertigen Metallen Chrom und Kobalt die Darstellung von Komplexsalzen gelingen würde, die 6 Pyrryl- bzw. Indylreste im Anion an das Zentralatom gebunden enthalten, in Analogie zu den Halogeno- bzw. Cyanosalzen vom Typus  $[\text{CrX}_6]\text{Me}_3$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Me}_3$ . Diese Erwartung bestätigte sich nicht. Wohl ließen sich Komplexverbindungen gewinnen, bei denen das zentrale Metallatom ohne Zweifel die Koordinationszahl 6 besitzt; jedoch werden von den Indylresten nur 3 Koordinationsstellen besetzt, die übrigen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen und Aminogruppen.



Zur Darstellung einer komplexen Indolchromverbindung wurde eine Suspension von Chloropentamminchrom(III)-chlorid in flüssigem Ammoniak mit Indolkalium umgesetzt. Unter Abscheidung von Kaliumchlorid trat sofort Reaktion ein. Aus der tiefroten filtrierten Lösung ließ sich ein braunrotes Produkt gewinnen, das praktisch chlorfrei war. Danach hatten sowohl die beiden ionogenen Cl-Atome als auch das nichtionogene reagiert. Die Verbindung enthielt pro Cr-Atom außer 3 Indylresten und 1 Kaliumatom noch 3 Moleküle Ammoniak. Faßt man diesen Stoff als komplexes Kaliumsalz auf, in welchem sich das Chrom als Zentralatom mit den Indylresten und den  $\text{NH}_3$ -Molekülen im Anion befindet, so bleibt die Dreiwertigkeit des Chroms nur dann gewahrt, wenn man annimmt, daß eines der analytisch nachweisbaren  $\text{NH}_3$ -Moleküle nicht additiv, sondern als Aminogruppe an Chrom gebunden ist entsprechend der Formel:



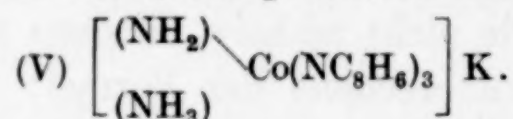
Andernfalls müßte man zweiwertiges Chrom annehmen, wofür aber keinerlei Anzeichen vorhanden sind. Das Komplexsalz kann man als Diamminaminotriindylochrom(III)-kalium bezeichnen. Bei der Entstehung dieser Verbindung wird wahrscheinlich als Zwischenprodukt Triammintriindylchrom auftreten, das sofort eine intramolekulare Ammonolyse erleidet:



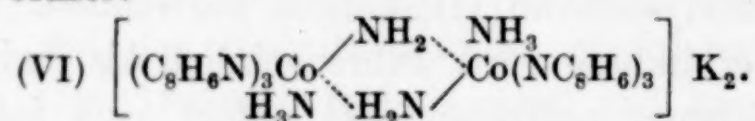
Die hierdurch am Cr-Atom freigewordene Koordinationsstelle ermöglicht die Anlagerung eines Moleküls Indolkalium unter Bildung des komplexen Kaliumsalzes IV. Dieses entsteht auch dann, wenn ein sehr großer Überschuß an Chloropentamminchromchlorid angewandt wird, woraus auf eine stark komplexe Natur des Anions geschlossen werden kann. Das Salz IV kann in eine gewisse Parallele zum Tetra-chlorodiamminchrom(III)-kalium  $[(\text{NH}_3)_2\text{CrCl}_4]\text{K}$  gestellt werden. Ersetzt man 3 Cl-Atome durch Indylreste und 1 Cl-Atom durch die ebenfalls elektronegative  $\text{NH}_2$ -Gruppe, so erhält man das Indylo-chromsalz IV.

Da sich die dreiwertigen Metalle Chrom und Kobalt komplex-chemisch sehr nahe stehen, konnte man vermuten, daß beim Umsatz von Hexamminkobalt(III)-chlorid mit Indolkalium eine der Indol-chromverbindung IV ganz analog aufgebaute Indolkobaltverbindung entstehen würde. Zunächst verlief die Reaktion in der gleichen Weise

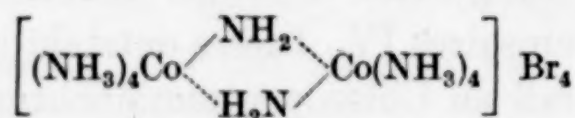
wie bei der Darstellung der Chromverbindung unter Bildung einer tief braunroten Lösung, die aber allmählich in eine tiefblaue überging. Das nach dem Abdampfen der filtrierten Flüssigkeit verbleibende Produkt besaß eine hellblaue Farbe. Nach der Analyse mußte die Substanz auf ein Atom Kobalt drei Indylreste und ein Atom Kalium enthalten. Erscheint sie hiernach als Analogon der Chromverbindung, so zeigte die Ammoniakbestimmung, daß dies nicht der Fall ist. Während sich aus der Chromverbindung drei Moleküle  $\text{NH}_3$  gewinnen lassen, liefert die Kobaltverbindung nur zwei Moleküle. Unter der Voraussetzung dreiwertigen Kobalts ergibt sich, daß eines der beiden nachweisbaren  $\text{NH}_3$ -Moleküle als Aminogruppe direkt an Kobalt gebunden sein muß, entsprechend der Formel:



Da eine Koordinationsstelle des Zentralatoms nicht besetzt ist, dürfte diese Formel in Anbetracht der konstanten Koordinationszahl 6 des 3-wertigen Kobalts unwahrscheinlich sein. Es wird eine zweikernige Verbindung vorliegen, so daß Formel IV zu verdoppeln ist gemäß der Formel:

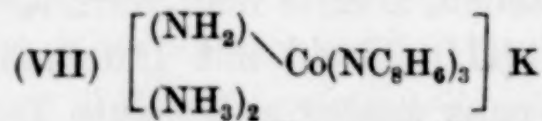


Nimmt man an, wie dies hier zum Ausdruck gebracht wird, daß die beiden Koordinationszentren durch zwei Aminogruppen verknüpft sind, welche die Ecken einer den beiden Oktaedern gemeinsamen Kante besetzen, so tritt eine gewisse Analogie zu dem von A. WERNER dargestellten Oktammin- $\mu$ -diaminodikobalt(III)-bromid<sup>1)</sup> von der Formel:



zutage. Der charakteristische Unterschied besteht darin, daß bei der Verbindung WERNER's der Kobaltkomplex das Kation bildet, während er in der Indylverbindung VI Anion ist. VI kann als Diamminhexaindylo- $\mu$ -diaminodikobalt(III)-dikalium bezeichnet werden.

Wir nehmen an, daß bei dem Umsatz von Hexamminkobalt(III)-chlorid zunächst die der Chromverbindung IV analoge Verbindung



<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 375 (1910), 87.



entsteht, worauf die braunrote Farbe der Lösung hinweist, die unmittelbar nach der Vereinigung der Ausgangsstoffe erhalten wird. Die Neigung, eine zweikernige Verbindung zu bilden, ist jedoch so groß, daß VII sehr bald unter Verlust eines Moleküls  $\text{NH}_3$  in VI übergeht, was sich durch den Farbumschlag nach Blau bemerkbar macht.

Die stark komplexe Natur der beschriebenen Pyrrol- und Indolmetallverbindungen spricht dafür, daß die Anionen sogenannte Durchdringungskomplexe darstellen, bei denen die Bindungselektronenpaare der elektronegativen Liganden in einem sehr engen Verband mit dem Zentralatom stehen. Magnetochemische Untersuchungen könnten hierüber Aufschluß geben<sup>1)</sup>. Infolge der großen Neigung der Pyrrolyl- und Indylionen, sich komplex anzulagern, war die Darstellung einfacher Schwermetallverbindungen des Pyrrols und Indols durch doppelten Umsatz von entsprechenden Schwermetallsalzen mit Pyrrol- bzw. Indolkalium nicht möglich. Für die Gewinnung einfacher Pyrrol- und Indolsalze besteht noch die Möglichkeit, Metallamide mit Pyrrol bzw. Indol in flüssigem Ammoniak zur Reaktion zu bringen. Diese Methode kommt zur Darstellung der Pyrrol- und Indolverbindungen der zweiwertigen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel nicht in Betracht, da ihre Amide in flüssigem Ammoniak nicht existenzfähig sind, sondern unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in Nitride übergehen. Dagegen gelang es, vom dreiwertigen Chrom ein recht beständiges Amid zu gewinnen, und zwar durch Umsatz von Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Es besitzt die Formel  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  und stellt ein fleischfarbenes, in flüssigem Ammoniak unlösliches Pulver dar. Es handelt sich danach um Triamminchromtriamid, über das wir in einer anderen Arbeit eingehend berichten werden. Durch Einwirkung von Pyrrol oder Indol auf dieses Chromamid in flüssigem Ammoniak sollte sich ein Ammoniakat des Tripyrrolyl- bzw. Triindylchroms bilden, ein Versuch, der gelegentlich ausgeführt werden soll.

### Versuche

**Methodisches.** Wir führten die Umsetzungen in flüssigem Ammoniak in einem aus vier Schenkeln (*A*, *B*, *C*, *D*) bestehenden Druckapparat (Fig. 1) aus, der es erlaubte, die Versuche bei Raumtemperatur auszuführen<sup>2)</sup>. Er stand durch ein 3 mm starkes Bleirohr<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 1.

<sup>2)</sup> Vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. E. MOTZKUS, Ber. 61 (1928), 580.

<sup>3)</sup> Die Bleirohre wurden mit weißem Siegelack in die Glasteile eingekittet.

mit einer Apparatur in Verbindung, die es gestattete, in den Reaktionsapparat entweder Stickstoff oder Ammoniak zu leiten.

Der verwandte Bombenstickstoff wurde nach dem von KAUTSKY<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren von beigemengtem Sauerstoff befreit, durch einen 50 cm hohen mit KOH gefüllten Trockenturm und schließlich durch ein 1 m langes Trockenrohr geleitet, gefüllt mit Glaswolle, auf welche im Sauerstoffstrom Phosphorpentoxyd sublimiert war. Das Ammoniakgas entnahmen wir einer kleinen Bombe, welche etwas metallisches Natrium enthielt. Bevor das Gas in den Reaktionsapparat gelangte, durchströmte es noch ein etwa 80 cm langes, mit Natriumamid versehenes Rohr. Gummischlauchverbindungen wurden vermieden; statt dessen bedienten wir uns des Bleirohres von der oben angegebenen

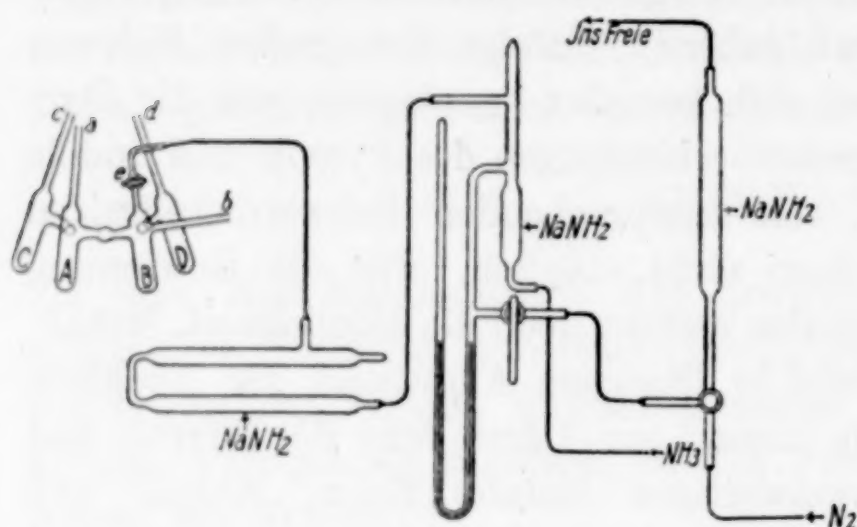


Fig. 1

Stärke, das in die Glasteile eingekittet wurde. Vor jedem Versuch wurde der Reaktionsapparat im Stickstoffstrom unter gleichzeitigem Erwärmen peinlichst getrocknet. Das für die Umsetzungen erforderliche Indol- und Pyrrolkalium stellten wir stets aus Indol bzw. Pyrrol und Kaliumamid in der Apparatur selbst her. Von Krusten befreites metallisches Kalium wurde in einem an der Hochvakuumpumpe evakuierten waagrecht gehaltenen Glasrohr zum Schmelzen erhitzt, bis die blanke Metallfläche nicht mehr anlief. Das flüssige Metall ließ man dann in das verjüngte Ende des Rohres (Durchmesser etwa 3 mm) fließen. Das Kaliumrohr wurde in der berechneten Länge abgebrochen, wobei man den untersten Teil von etwa 1 cm Länge verwarf. Das Kaliumrohr wurde sofort durch das Rohr *b* in den mit etwas Pt-Moor versehenen Schenkel *B* des Apparates unter Durchleiten von Stickstoff gebracht. Das in kleinem Überschuß angewendete Indol<sup>2)</sup> brachte man mit Hilfe eines langen Wägerohres durch *a* nach *A*. In der gleichen Weise wurde *D* mit dem zur Umsetzung bestimmten Salz beschickt. Darauf schmolz man nacheinander die Ansatzröhren *a*, *b*, *c* und *d* nach Möglichkeit unter Durchleiten von  $N_2$  zu. Nun ließ man Ammoniak einströmen bis zu einem Druck von etwa 4 Atm. meßbar an einem Quecksilber-Hochdruckmanometer. Das Gas wurde darauf wieder ins Freie gelassen und diese Prozedur einige Male wiederholt, um nach Möglichkeit den Stickstoff aus der Apparatur zu vertreiben. Beim Kühlen des Schenkels *B* mittels Eis-Kochsalz wurde bei einem Druck von 3–4 Atm. Ammoniak in *B* kondensiert, wo die Bildung von Kaliumamid unter der katalytischen Wirkung des Platinmoors sehr bald erfolgte. Bei Anwesenheit eines  $NH_3$ -freien Salzes in *D* mußte auch dieser Schenkel gekühlt werden, um eine Überhitzung infolge von Ammoniakatbildung zu verhüten. Nachdem die in *B* kondensierte  $NH_3$ -Menge genügte, wurde der Hahn *e* geschlossen, die Kühlung von *B* entfernt und *A* in die Kältemischung getaucht, wodurch  $NH_3$  nach *A*

<sup>1)</sup> KAUTSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 342.

<sup>2)</sup> Über das Einfüllen von Pyrrol vgl. S. 69 Versuch I.



destillierte. Die so entstehende Indollösung ließ man durch das mit einem Asbestfilter versehene Verbindungsrohr nach *B* fließen bei gleichzeitiger Kühlung von *B*, wo die Bildung des Indolkaliums stattfand. Mittels überdestillierten Ammoniaks wurden die in *A* noch verbliebenen geringen Indolmengen nach *B* gespült. Die Lösung des Indolkaliums konnte nun nach *D* gegossen und mit dem dort befindlichen Salz zur Reaktion gebracht werden. Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, wurde im Verlaufe einiger Stunden häufig kräftig geschüttelt. Die resultierende Lösung, welche die Indolmetallverbindung enthielt, filtrierte man durch das Asbestfilter nach *A* und spülte noch einmal mit frischem Ammoniak nach. Bei geöffnetem Hahn *e* wurde das Ammoniak abgedunstet und nach dem Öffnen des Rohres *a* sofort Stickstoff durch den Apparat geleitet. Das mittels eines starken Eisendrahtes gut zerkleinerte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von überschüssigem Indol mit absolutem Benzol überschichtet und schließlich als Suspension schnell in eine Filtervorrichtung Fig. 2 gespült. Dies wurde so bewerkstelligt, daß man das Rohr *a* (Fig. 1) in die durch Abnahme der aufgeschliffenen Verschlußkappe *B* (Fig. 2) freigelegte Öffnung *d* des Filterapparates hineinschob und gleichzeitig bei *c* Stickstoff durchleitete, so daß weder Feuchtigkeit noch Luft in das Filterrohr *A* gelangen konnten. Nachdem man die Kappe *B* aufgesetzt hatte, wurde noch einige Zeit Stickstoff bei geöffnetem Hahn *g* durchgeleitet. Wurde dieser dann geschlossen, so trieb der entstehende Überdruck das Benzol durch die Glasfrittenplatte *D*, auf der sich das feste

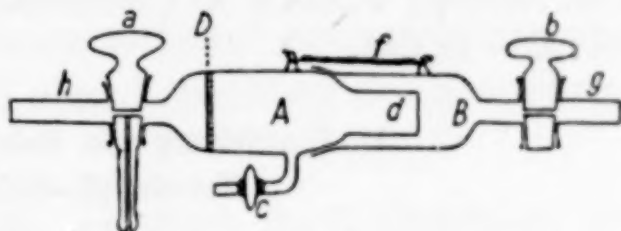


Fig. 2

Reaktionsprodukt ansammelte. Es wurde noch einige Male mit Benzol nachgewaschen, worauf man den Hahn *C* schloß und das Filterrohr bei *g* mit der Vakuumpumpe verband. Vorher wurde der Dreiweghahn *a* so gestellt, daß der bei *h* eintretende Stickstoff ins Freie entwich. War das Filterrohr evakuiert, so wurde Hahn *a* so eingestellt, daß ein ganz schwacher Stickstoffstrom durch den Filterapparat strich, ohne daß das Vakuum geringer als 30 mm wurde. Nach einigen Stunden wurde Hahn *b* geschlossen, so daß die Stickstoffatmosphäre im Filterrohr allmählich Atmosphärendruck annahm. Das Filterrohr wurde nun gewogen und darauf erneut bis zur Gewichtskonstanz evakuiert. Sollte zur Analyse eine Auswaage vorgenommen werden, so wurde zunächst bei *h* Stickstoff eingeleitet, der infolge der Stellung des Hahnes *a* ins Freie entwich. Nachdem *a* so gestellt war, daß Stickstoff in das Filterrohr strömen konnte, wurde die Kappe *B* abgenommen und der Apparat vorsichtig geneigt, so daß sich durch Klopfen eine gewisse Menge Substanz herausbringen ließ. Die Verschlußkappe wurde darauf sofort wieder aufgesetzt und bei geöffnetem Hahn *b* noch einige Zeit Stickstoff zur Vertreibung der in der Kappe enthaltenen Luft durchgeleitet. Dann wog man das Filterrohr zurück.

### I. Einwirkung von Pyrrolkalium auf Eisen(II)-chlorid<sup>1)</sup>

#### Tetrapyrrolo-eisen(II)-dikalium (I)

Zum Umsatz gelangten 3 Mol Pyrrolkalium mit 1 Mol Eisen(II)-chlorid. Das Pyrrol wurde mit Hilfe einer Meßpipette in den Schen-

<sup>1)</sup> Dieser Versuch wurde von Herrn LUDWIG HECHT ausgeführt.

kel A des Reaktionsapparates gebracht. Da das wasserfreie Eisen(II)-chlorid mit Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung reagiert, mußte das Einleiten von Ammoniak sehr vorsichtig unter guter Kühlung vorgenommen werden. Bei der Vereinigung des Pyrrolkaliums mit dem Eisensalz erfolgte sofort Reaktion unter Bildung einer schwach amethystfarbenen Lösung unter Abscheidung von Kaliumchlorid und sehr geringer Mengen von schwarzem Eisennitrid. Beim Abdunsten des Ammoniaks hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die sich an der Luft sogleich dunkelbraun färbte. Sie enthielt weder Chlor noch Ammoniak, jedoch Kalium. Es ergab sich ein Atomverhältnis von Fe:K annähernd wie 1:2. Da das Kalium nur in Form von Pyrrolkalium addiert sein konnte, mußte es sich bei dem Reaktionsprodukt um Tetrapyrroloeisen(II)-dikalium handeln.

Bei einer Auswaage von 0,1532 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden in ein und demselben Analysengang 0,2668 g KCl gefunden entsprechend einem Atomverhältnis von Fe:K = 1:1,86.

## II. Einwirkung von Indolkalium auf Nickel(II)-sulfat. Tetraindylonickel(II)-dikalium (II)

Aus 1 g Kalium (2 Mol) und 3 g Indol (2 Mol) wurde eine Lösung von Indolkalium bereitet und mit wasserfreiem Nickel(II)-sulfat (1 Mol) zur Reaktion gebracht. Das Ammoniakat des Nickelsalzes setzte sich sofort um unter Bildung einer braungelben Lösung und Abscheidung von Kaliumsulfat. Es entstanden nur sehr geringe Mengen von Nickelnitrid. Der Reaktionsapparat wurde 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das wie üblich isolierte Reaktionsprodukt bestand aus einem gelbbraunen Kristallpulver. Dem Analysenergebnis nach zu urteilen, hafteten der Substanz noch geringe Mengen von Ammoniak (0,82%) an.

Ber. für $[(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_4\text{Ni}]\text{K}_2$	Ni 10,09	Ni: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})$ : K: $\text{NH}_3$ = 1:4:2:0
Gef.	Ni 9,98	Ni: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})$ : K: $\text{NH}_3$ = 1:3,8:2,02:0,28
	Ni 9,84	

## III. Einwirkung von Indolkalium auf Kobalt(II)-sulfat. Dilindylaminokobalt(II)-kalium (III)

Die wie im vorhergehenden Versuch erhaltene Lösung des Indolkaliums (2 Mol) wurde mit wasserfreiem Kobalt(II)-sulfat (1 Mol) zur Reaktion gebracht. Es erfolgte sofortiger Umsatz unter Bildung einer tiefblauen Lösung und Abscheidung von Kaliumsulfat. Gleichzeitig entstand ein schwarzer Niederschlag von Kobaltnitrid. Das violettblaue und überaus luftempfindliche Reaktionsprodukt konnte



nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden. Immerhin weist das Analysenergebnis auf das Vorliegen von Diindyloaminokobalt (II)-kalium hin (Ausführung der Analyse vgl. Versuch V).

Ber. Co 17,00; Co : (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N) : NH<sub>3</sub> : K = 1 : 2,0 : 1 : 1

Gef. Co 14,03; Co : (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N) : NH<sub>3</sub> : K = 1 : 2,3 : 0,85 : 0,87.

#### IV. Einwirkung von Indolkalium auf Chloro-pentamminchrom(III)-chlorid.

##### Diammin-amino-triindylo-chrom(III)-kalium (IV)

Das aus 1 g Kalium (3 Mol) und 3 g Indol (3 Mol) dargestellte Indolkalium wurde mit 2,2 g des Chromsalzes (1 Mol) zur Reaktion gebracht. Es entstand sofort eine rotbraune Lösung unter Abscheidung von Kaliumchlorid. Trotz längeren Schüttelns wurde nicht alles Chromsalz umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt [Diammin-aminotriindylochrom(III)-kalium] stellt eine braunrote, nicht kristalline Masse dar, die sich in Pyridin unverändert mit roter Farbe löst. Ebenso löst sie sich in Alkohol; beim Erhitzen entsteht eine trübe, schmutziggrüne Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig ist die Substanz anscheinend ohne Zersetzung des Komplexes mit roter Farbe löslich.

Analyse: Die NH<sub>3</sub>-Bestimmung wurde wie üblich durch Destillation mit Kalilauge ausgeführt. Zur Cr-Bestimmung wurde die Substanz mit Wasser erwärmt, wobei Hydrolyse unter Abscheidung von Chrom(III)-hydroxyd eintrat. Letzteres wurde abfiltriert und zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verglüht. Im Filtrat hiervon wurde Kalium als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt. Außerdem wurde in einer besonderen Probe noch eine Cl-Bestimmung ausgeführt, und zwar wurde die AgCl-Fällung in der vom Chromhydroxyd abfiltrierten wäßrigen Lösung vorgenommen. Ein nennenswerter Cl-Gehalt der Substanz konnte nicht festgestellt werden.

Ber. Cr 10,50; Cr : K : NH<sub>3</sub> = 1 : 1 : 3

Gef. Cr 9,28; Cr : K : NH<sub>3</sub> = 1 : 1,18 : 2,91.

Die Analysenwerte weisen auf die angenommene Formel hin, jedoch weicht der gefundene Chromwert vom theoretischen noch ziemlich ab. Die Substanz wurde deshalb zur Reinigung in Pyridin bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gelöst und nach dem Filtrieren mit Benzol wieder ausgefällt. Die Analyse des im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes ergab nun einen Chromwert, der mit dem berechneten befriedigend übereinstimmte.

Gef. Cr 10,87, 10,70; Cr : K : NH<sub>3</sub> = 1 : 1,2 : 2,80.

Um zu prüfen, ob die Substanz das Chrom in der zwei- oder dreiwertigen Stufe enthielt, wurde sie in einem langsamen CO<sub>2</sub>-Strom mit Wasser erwärmt. Das Gas wurde zunächst zur Entfernung von NH<sub>3</sub> durch verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geleitet und dann in einem mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Azotometer aufgefangen. Die angewandte Substanzmenge (0,4424 g) hätte im Falle zweiwertigen Chroms 22,4 cm<sup>3</sup> Wasserstoff liefern müssen. Im Azotometer sammelten sich jedoch keine meßbaren Mengen Gas an. Der Versuch zeigt also, daß sich das Chrom in der dreiwertigen Stufe befand.

V. Einwirkung von Indolkalium auf Hexammin-kobalt(III)-chlorid.  
 Diammin-hexaindyl- $\mu$ -diamino-dikobalt(III)-dikalium (VI)

Die wie im Versuch IV dargestellte Lösung des Indolkaliums in flüssigem Ammoniak wurde mit 2,65 g des Kobaltsalzes umgesetzt. Es entstand zunächst, wie bei Versuch 1, eine braunrote Flüssigkeit, unter Abscheidung von Kaliumchlorid. Der Reaktionsapparat wurde nun, um einen vollkommenen Umsatz zu gewährleisten, einen Tag lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei ein allmählicher Farbumschlag nach Blau eintrat. Die tiefblaue Lösung wurde vom Kaliumchlorid und nicht umgesetzten Kobaltsalz abfiltriert und das Ammoniak abgedunstet. Das Reaktionsprodukt besaß eine hellblaue Farbe und erwies sich als überaus luftempfindlich, indem es, mit Luft in Berührung gebracht, schwarz wurde. In Pyridin ist die Verbindung mit blauer Farbe löslich.

Analyse: Zur Co- und K-Bestimmung wurde die Substanz mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht bis zur vollkommenen Zerstörung der organischen Bestandteile. Aus dem in Wasser aufgenommenen Rückstand wurde Kobalt elektrolitisch abgeschieden und in der verbleibenden Flüssigkeit Kalium als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestimmt. Um das Verhältnis  $\text{Co}:(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})$  zu ermitteln wurde eine CH-Bestimmung ausgeführt.

Ber. für Diammin-hexaindyl- $\mu$ -diamino-dikobalt(III)-dikalium

Co 12,30; Co:  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})$ :  $\text{NH}_3$ : K = 1 : 3 : 2 : 1

Gef. Co 12,25; Co:  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})$ :  $\text{NH}_3$ : K = 1 : 3,02 : 1,94 : 1,2.

**Bonn**, Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1935.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 65.<sup>1)</sup>****Tensionsanalyse des Systems CoS/CoS<sub>2</sub>**

Von OTTO HÜLSMANN und WILHELM BILTZ

Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 3 Figuren im Text

Die Verbindungsfähigkeit von Kobalt mit Schwefel kann im schwefelreichen Gebiete (S-Gehalt höher als in CoS) durch Tensionsanalyse erkundet werden, worüber im folgenden berichtet wird. Die schwefelärmeren Präparate hingegen schmelzen leichter, als daß sie Schwefeldampf merklichen Druckes abgeben; hier ist also die thermische Analyse zuständig. Über das Schmelzsystem CoS/Co liegen bereits Untersuchungen von K. FRIEDRICH vor; die Mitteilung einiger Ergänzungen, die eine Neuuntersuchung dieses Systems mit den derzeitigen Hilfsmitteln erbrachte, sollen einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Der hier vorliegende Bericht bildet weitgehend eine Einheit mit dem nachstehenden, in dem H. HARALDSEN die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung unserer Präparate vorlegt.

CoS<sub>2</sub> ist thermisch etwas beständiger als NiS<sub>2</sub> und wesentlich beständiger als FeS<sub>2</sub>. Die Darstellung bietet somit keine Schwierigkeiten und ebenso wenig die Messung des thermischen Abbaues, da sich die Gleichgewichte mit Schwefeldampf übereinstimmend von beiden Seiten nahezu so geschwind einstellen, wie die Temperaturänderung erfolgt. Orientierungsversuche, die A. VOIGT<sup>2)</sup> im Konzentrationsbereiche CoS<sub>1,9</sub> bis CoS<sub>1,2</sub> vor einiger Zeit ausgeführt hat, haben daher schon weitgehende Aufklärung geben können. Über die frühere Literatur unterrichtet sehr vollkommen die Zusammenstellung in ABEGG's Handbuch<sup>3)</sup>.

§ 1. Präparatives. Kobaltdisulfid kann man bequem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Komplexsalz des drei-

<sup>1)</sup> Mitteilung 64: W. BILTZ, FR. WEIBKE, E. MAY u. K. MEISEL, Über das Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor. Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 129.

<sup>2)</sup> A. VOIGT, Diplomarbeit, Hannover 1933.

<sup>3)</sup> Vierter Band, dritte Abteilung, dritter Teil, Lieferung 1, S. 569ff.

wertigen Kobalts darstellen<sup>1)</sup>. Wir benutzten Chloropentammin-Kobaltichlorid und gelegentlich auch Hexammin-Kobaltichlorid. Man ließ wasserstoff-freien, getrockneten Schwefelwasserstoff auf das trockene Kobaltsalz bei einer Temperatur einwirken, die in etwa 1 Std. auf 600—630° gesteigert und dann etwa 2 Std. beibehalten wurde; dann ließ man auf 200° im Schwefelwasserstoffstrom abkühlen und verdrängte während des weiteren Abkühlens den Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd. Gefunden Co 48,3%, S 51,5%;  $\text{Co} : \text{S} = 1 : 1,96$ . Erhitzte man nur auf 400°, so ging die Schwefelung nicht bis zum Disulfid, sondern bis Zusammensetzungen zwischen  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}_{1,5}$ ; das letztere, das Sesquisulfid, dürfte wohl als das primäre Erzeugnis der Schwefelwasserstoffeinwirkung auf die Kobaltsalze anzusprechen sein; aber es ist keine thermostabile Gleichgewichtsverbindung (vgl. darüber § 4). Das Kobaltdisulfid, wie es bei der Darstellung anfällt, ist feinteilig und luftempfindlich. Für die weitere Handhabung ist es deshalb gut, das Präparat zu rekristallisieren. Das geschieht, indem man es mit etwas Schwefel im zugeschmolzenen Rohr etwa 1 Tag lang auf 750° erhitzt und den Schwefelüberschuß im Tensiometer fortnimmt. Auf ein solches Präparat bezieht sich die oben angeführte Analyse; es diente zum tensimetrischen Abbauversuche I.

$\text{CoS}$  bildet sich aus den Elementen auf dieselbe Art, wie man Schwefeleisen herstellt. Verfährt man im Quarzdruckrohre, so kann man unmittelbar aus den Elementen auch zu  $\text{CoS}_2$  und zu Präparaten gelangen, die darüber hinaus noch einen Schwefelüberschuß enthalten. Derartige Präparate waren für die Tensionsanalyse im schwefelreichsten Gebiete nötig. Man brachte ein Gemisch  $\text{Co}/3\text{S}^2)$  im Quarzdruckrohre zunächst mit freier Flamme zur Reaktion, erhitzte dann im elektrischen Ofen 70 Std. hindurch auf 750—780° und kühlte bis 700° langsam, später schneller ab. Nur ein sehr kleiner Teil des überschüssigen Schwefels war dann als solcher sichtbar. Das übrige makroskopisch einheitlich erscheinende Präparat hatte die Zusammensetzung  $\text{CoS}_{2,96}$ . Es wurde im tensimetrischen Abbauversuche II bis  $\text{CoS}_2$  abgebaut. Für Versuche, die ganz besonders hohe Ansprüche an die Einheitlichkeit der Präparate stellen, wir für magnetische Messungen, ist es ratsamer, Kobaltdisulfidpräparate nach dem zuerst beschriebenen Verfahren herzustellen; die magnetischen Messungen gaben hier bei verschiedenen Mustern immer befriedigend über-

<sup>1)</sup> Das Verfahren findet sich schon bei E. F. SMITH u. H. F. KELLER, Ber. 23 (1890), 3373; doch gelangten diese Autoren nur bis zum Sesquisulfid.

<sup>2)</sup> Kobaltmetallpulver von MERCK; frisch reduziert.



einstimmende Werte, während sich bei einem Kobaltdisulfid, das aus den Elementen hergestellt war, eine gewisse Ungleichteiligkeit der Präparate bemerkbar machte<sup>1)</sup>.

Bei der analytischen Bestimmung des Kobalts benutzte man die Fällung als Tetrapyridinkobaltorhodanid nach SPACU und DICK<sup>2)</sup>. Das Verfahren bewährte sich hier, wo Fremdmetalle fehlten, vortrefflich und hat den Vorteil eines sehr günstigen analytischen Umrechnungsfaktors.

§ 2. Das tensimetrische Zustandsdiagramm. Zur technischen Ausführung ist gegenüber den früheren Institutsarbeiten nichts Neues zu sagen. Die Einstellungen vollzogen sich von oben und von unten mit gleicher Schnelligkeit und Schärfe. Die Schwefelgehalte der Bodenkörper ergaben sich praktisch übereinstimmend unter Zugrundelegung der Analyse der Einwaage und der Schlußanalyse aus den Wägungen der Kondensate des abgebauten Schwefels. Die Ergebnisse der Tabelle 1 finden sich in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1

## I. Versuch

Volumen des Reaktionsraumes: 17 cm<sup>3</sup>; Präparat: CoS<sub>1,96</sub> (aus Komplexsalz hergestellt); Schlußanalyse: 1369 mg Co; 811,2 mg S

p mm	$\nu^3)$	S <sub>gasf.</sub> mg	S <sub>Bodenk.</sub> mg	CoS <sub>n</sub>
A. Temperatur 700°				
37	2	0,6	1452	1,95
38 o <sup>4)</sup>	2	0,6	1433	1,92
35,5	2	0,6	1305	1,75
33,5	2	0,6	1166	1,57
33,5	2	0,6	1101	1,48
31	2	0,6	971,0	1,30
19,5 o	2	0,3	886,4	1,19
0	—	—	811,2	1,09
B. Temperatur 730°				
101	2	1,7	1447	1,94
97	2	1,7	1432	1,92
97 o, u	2	1,7	1353	1,82
91	2	1,6	1304	1,75
84	2	1,5	1165	1,56 <sub>5</sub>
82 o	2	1,5	1100	1,48
79	2	1,5	970,1	1,30
68	2	1,4	885,3	1,19
0	—	—	811,2	1,09

<sup>1)</sup> Es gelang nicht, mit CoCl<sub>2</sub> und Schwefel im Druckrohre eine nennenswerte Umsetzung zu erzielen. Bei den Platinmetallen hatte sich nach L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1638, das Verfahren zur Herstellung hochgeschwefelter Sulfide bewährt.

<sup>2)</sup> G. SPACU u. J. DICK, Z. analyt. Chem. 71 (1927), 97.

<sup>3)</sup>  $\nu$  = Zahl der Atome im Molekül des vergasten Schwefels.

<sup>4)</sup> o und u bezeichnen Druckeinstellung von oben bzw. von unten.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

p mm	$\nu$	S <sub>gasf.</sub> mg	S <sub>Bodenk.</sub> mg	CoS <sub>n</sub>
C. Temperatur 760°				
242	2,1	4,2	1445	1,94
226 o, u	2,1	4,1	1429	1,92
220	2,1	4,1	1351	1,81 <sub>5</sub>
218	2,1	4,1	1302	1,75
203 o, u	2,0 <sub>5</sub>	3,5	1163	1,56
196	2,0 <sub>5</sub>	3,4	1098	1,47 <sub>5</sub>
162	2,0 <sub>5</sub>	2,7	968,9	1,30
161 o, u	2,0 <sub>5</sub>	2,7	884,0	1,19
16	2	0,3	835,3	1,12
0	—	—	811,2	1,09

## Ia. Fortsetzung von Versuch I

Volumen des Reaktionsraumes: 17 cm<sup>3</sup>; Präparat: CoS<sub>1,09</sub> (Abbauprodukt vom I. Versuch). Schlußanalyse: 987,0 mg Co; 515,4 mg S

## A. Temperatur 885°

47	2	0,7	582,6	1,08 <sub>5</sub>
21	2	0,3	578,1	1,07 <sub>5</sub>
2	2	— <sup>1)</sup>	561,4	1,05

## B. Temperatur 1 020°

(Bodenkörper nicht geschmolzen!)

41	2	— <sup>1)</sup>	559,4	1,04
9	2	—	546,7	1,02
1	2	—	540,2	1,00 <sub>5</sub>

## C. Temperatur 1 077°

(Bodenkörper geschmolzen!)

15	2	—	538,2	1,00
14	2	—	532,3	0,99
13,5	2	—	515,4	0,96

## II. Versuch

Volumen des Reaktionsraumes: 18 cm<sup>3</sup>; Präparat: CoS<sub>2,96</sub> (synth. aus Co-metall und S); Schlußanalyse: 890,8 mg Co; 955,0 mg S (aus der Differenz)

## A. Temperatur 350°

180	7,1	18,9	1432	2,96
163	7,1	16,7	1376	2,83
126	7,0	13,0	1151	2,38
117	7,0	12,1	1113	2,30
114	7,0	11,8	1057	2,18
21,5	6,8	2,2	978,1	2,02
0	—	—	968,8	2,00

## B. Temperatur 649°

80	2	1,6	965,2	1,99
0	—	—	959,9	1,98

## C. Temperatur 700°

44	2	0,7	957,2	1,97 <sub>5</sub>
----	---	-----	-------	-------------------

<sup>1)</sup> Die Konzentration des gasförmigen Schwefels konnte vernachlässigt werden.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

## IV. Versuch

Volumen des Reaktionsraumes:  $18 \text{ cm}^3$ ; Präparat:  $\text{CoS}_{1.51}$  (nach BIRK);  
Schlußanalyse: 884,7 mg Co; 530,3 mg S

$p \text{ mm}$	$\nu$	$S_{\text{gasf. mg}}$	$S_{\text{Bodenk. mg}}$	$\text{CoS}_n$
A. Temperatur $700^\circ$				
88,5	2	1,7	711,4	1,49
40	2	0,7	708,0	1,48
34 o	2	0,7	652,0	1,36 <sub>s</sub>
32	2	0,6	594,0	1,24 <sub>s</sub>
0	—	—	530,3	1,10
B. Temperatur $730^\circ$				
103	2	1,9	706,8	1,48
86 o	2	1,0	651,7	1,36 <sub>s</sub>
80	2	0,9	593,7	1,24
0	—	—	530,3	1,10
C. Temperatur $760^\circ$				
225	2,15	4,3	704,4	1,47 <sub>s</sub>
200	2,14	3,9	648,8	1,36
190	2,12	3,6	591,0	1,24
40	2	0,7	551,8	1,16
0	—	—	530,3	1,10

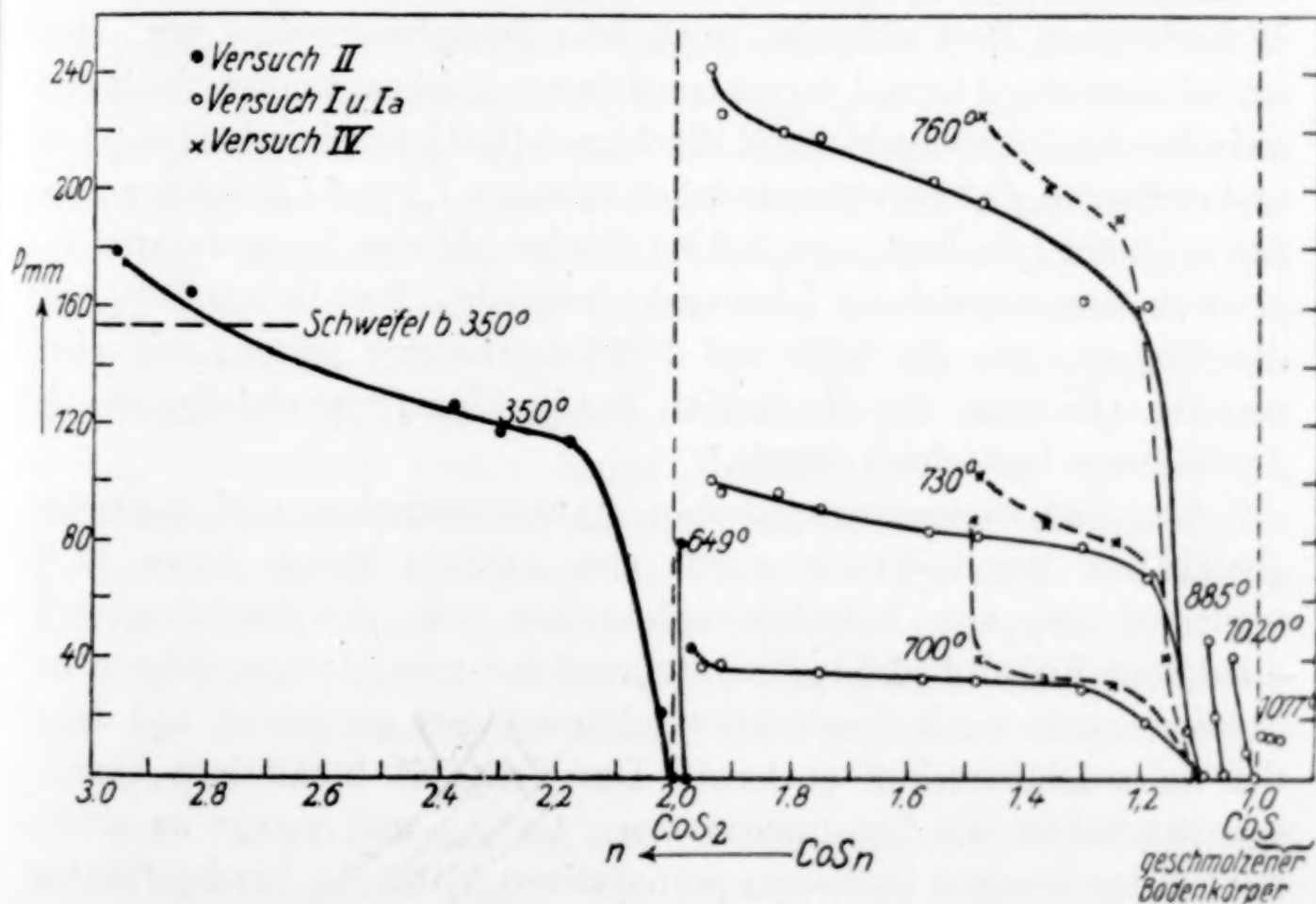


Fig. 1

Hiernach ist die schwefelreichste Grenzverbindung das Kobaltdisulfid; überschüssiger Schwefel vermag allerdings von dem Di-

sulfid merkliche Mengen zu lösen, wie das der Vergleich der 350°-Isothermen mit der in Fig. 1 eingezeichneten Horizontalen zeigt, die den Sättigungsdruck freien Schwefels bei dieser Temperatur gibt. Zwischen  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}$  besteht ein Gebiet, das im wesentlichen als Zweiphasengebiet gekennzeichnet werden kann, allerdings ohne scharfe obere und untere Grenze. Wie zu erwarten war, gleicht das Kobalt/Schwefel-Diagramm dieses Konzentrationsbereiches weitgehend dem Pyrit/Troilit-Diagramm<sup>1)</sup>, nur ist das gegenseitige Lösevermögen der beiden Phasen beim Kobalt noch ausgeprägter. Ein nahezu horizontales Isothermenstück findet sich nur bei 700°, bei höherer Temperatur (760°) fehlt es. Zwischen  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}_{1,9}$  begegnen wir auch bei 700° einem Lösungsgebiet; der Anschluß des Endwertes von Abbaureihe II mit  $p = 44$  mm an die 700°-Isotherme bei der Konzentration  $\text{CoS}_{1,97}$  ist befriedigend. Bei der Schwefelkonzentration  $\text{CoS}_{1,1}$  werden für 700—760° die Schwefeldrucke verschwindend klein; dies korrespondiert mit gelegentlichen präparativen Beobachtungen bei Versuchen, durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung reines  $\text{CoS}$  darzustellen; man gelangte zu schwefelreicheren Präparaten der Zusammensetzung  $\text{CoS}_{1,1}$ . Aber auch bei noch etwas schwefelreicheren Bodenkörpern liegt sicherlich noch kein Zweiphasengebiet vor. Man kann lediglich auf Grund der tensimetrischen Beobachtungen die Grenze zwischen Zweiphasengebiet und Mischkristallgebiet nicht scharf angeben und nur sagen, daß sie wahrscheinlich zwischen 1,2 und 1,3 Grammatom Schwefel auf 1 Co liegt, und daß sie sich bei höheren Temperaturen zugunsten schwefelreicherer Lösungen verschiebt. Rechts von  $\text{CoS}_{1,1}$  ist das System, wie die 885°- und 1020°-Isothermen zeigen, rein einphasig. Es wäre dies ein Gebiet, das im Eisen/Schwefel-System als Troilitphase bezeichnet wurde.

§ 3. Zur röntgenographischen, pyknometrischen und magnetochemischen Begutachtung wurde eine größere Menge (etwa 12 g) verschiedener, aus Kobaltkomplexsalzen mit Schwefelwasserstoff erhaltener Kobaltdisulfidpräparate zunächst zum Homogenisieren im Tensieudiometer mit einem Schwefelüberschusse geschmort und dann der Schwefelüberschuß entfernt. Das Präparat besaß laut Durchschnittsanalyse die Zusammensetzung  $\text{CoS}_{1,98}$  und wurde zu einem im Tensieudiometer in diesem präparativen Maßstabe durchgeführten Abbau (Abbauversuch III)<sup>2)</sup> verwendet. Bei jeder der nachfolgend

<sup>1)</sup> R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 278.

<sup>2)</sup> In Tabelle 1 und Fig. 1 ist dieser Abbauversuch nicht berücksichtigt, weil er nur präparativen Charakter trug.



genannten Etappen wurde eine größere Probe gezogen, die für die genannten Untersuchungen diente. Im ganzen wurden so, einschließlich des Ausgangspräparates, die folgenden Präparate erhalten:

IIIa	CoS <sub>1,98</sub>	III d	CoS <sub>1,58</sub>
III b	CoS <sub>1,85</sub>	III e	CoS <sub>1,39</sub>
III c	CoS <sub>1,69</sub>	III f	CoS <sub>1,23</sub>

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an diesen Proben wurden mit Fe-K-Strahlung (zerlegbares SEEMANN-Rohr) bei einer Stäbchendicke von 0,6 mm und einem Kameradurchmesser von 57,2 mm ausgeführt. In Fig. 2 sind die unkorrigierten Winkelwerte in der üblichen Weise dargestellt, ergänzt durch eine Röntgenaufnahme an einem Präparat CoS<sub>1,09</sub>, das bei Abbau I gewonnen war<sup>1)</sup>. Zum Vergleiche ist ein Bild beigefügt, wie es die Auswertung des im NiAs-Typ kristallisierenden reinen Kobaltsulfides auf Grund der bekannten Gitterkonstanten ergibt. Auf die anhangsweise beigefügten Bilder wird im § 4 und 5 zurückzukommen sein.

Die Röntgenbilder lassen keine Linien erkennen, die nicht dem Pyrittyp des CoS<sub>2</sub> oder dem NiAs-Typ des CoS zuzuordnen wären. Dies erweist in Übereinstimmung mit der Tensionsanalyse, daß außer den genannten Verbindungen andere thermostabile Stoffe hier nicht vorliegen. Bis zur Konzentration CoS<sub>1,59</sub> herrschen die Linien des Pyrittyps vor; CoS<sub>1,23</sub> läßt nur den NiAs-Typ erkennen; bei der Konzentration CoS<sub>1,39</sub> kann man von dem Pyrittyp nur sehr wenig erkennen. Hiernach liegt die Zustandsgrenze zwischen CoS<sub>1,4</sub> und CoS<sub>1,2</sub>. Der Tensionsanalyse konnte man nur entnehmen, daß die Grenze bei einem Schwefelgehalt > 1,1 liegt. Aber die magnetische Untersuchung (vgl. die folgende Abhandlung) ergibt als Grenze CoS<sub>1,3</sub>. Unterhalb CoS<sub>1,3</sub> liegen Mischkristalle vor, darüber ein Zweiphasengebiet, bestehend aus den eben genannten Mischkristallen im Zustande der Sättigung und der Phase vom Pyrittyp. Daß in den Röntgenbildern dieses Gebietes der Pyrittyp fast ganz allein zur Geltung kommt, beweist nichts gegen das gleichzeitige Vorhandensein der Mischkristallphase, deren Bild gegenüber dem Pyrittyp verschwindet.

§ 4. Die Literatur kennt das Kobaltsesquisulfid Co<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und den Kobaltthiospinell Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Der letztere wird unter dem Mineralnamen Linneit geführt; allerdings ist in dem Mineral das Kobalt

<sup>1)</sup> Das Präparat CoS<sub>0,96</sub> (Abbautemperatur 1077°) war geschmolzen gewesen und liegt nach Zusammensetzung und Verhalten außerhalb des tensionsanalytischen Systems; es gehört zum thermoanalytischen System CoS/Co.

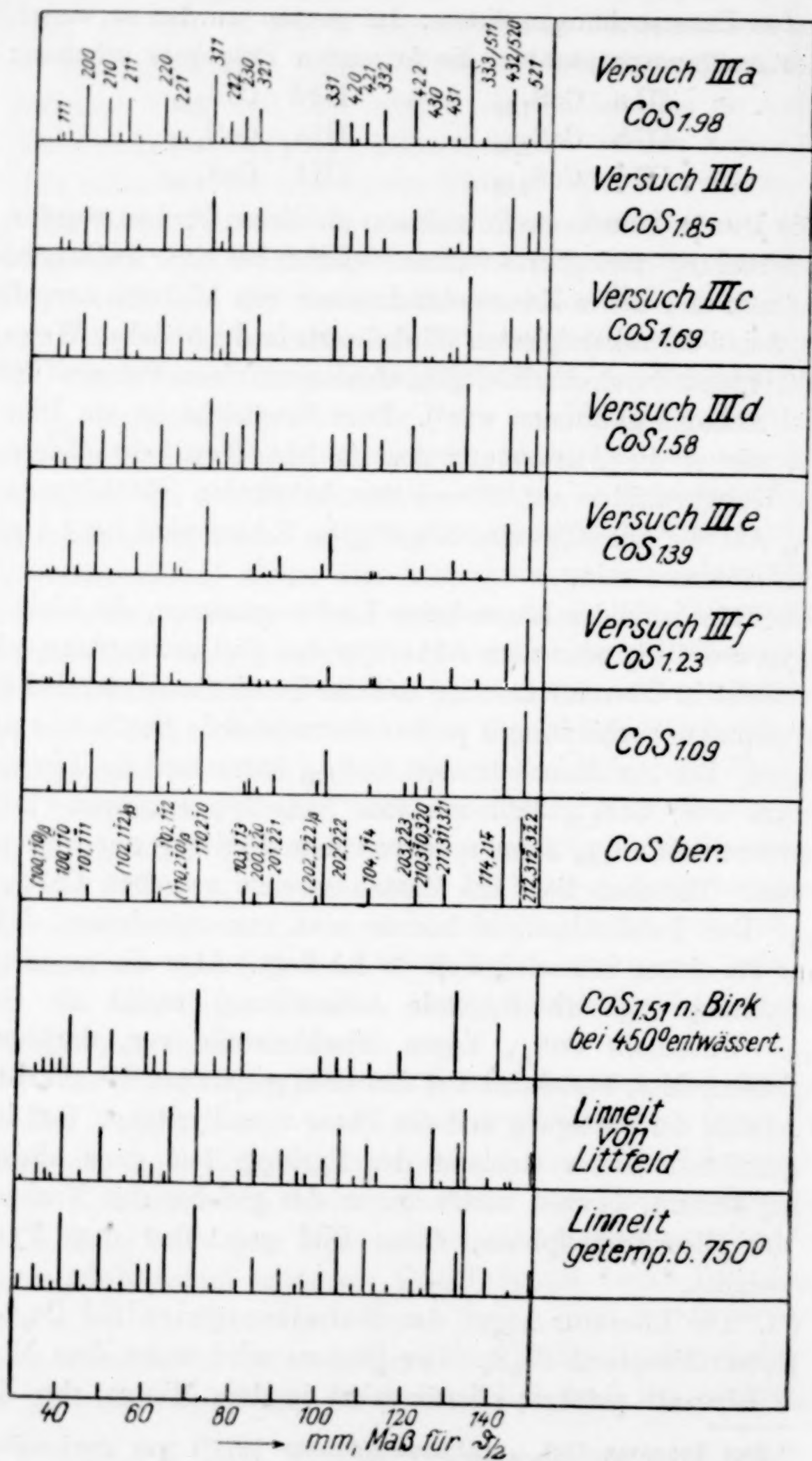


Fig. 2



weitgehend durch Ni, Fe und Cu ersetzt<sup>1)</sup>. Über das Kobaltsesquisulfid hat ERWIN BIRK im Hannoverschen Institute bereits 1928 Erfahrungen gesammelt, die bisher nur in der Habilitationsschrift von BIRK niedergelegt sind. Hiernach entsteht bei der Umsetzung eines Kobaltammoniakates mit einem nur geringen Überschusse einer Alkalisulfidlösung oder von Schwefelwasserstoffwasser quantitativ ein Niederschlag, der neben einer vom Trocknungsgrade abhängenden Wassermenge Co und S im Verhältnis 2:3 enthält. Die Reaktion ist so vollständig und so zuverlässig, daß sie von BIRK als Kalorimeterreaktion verwendet wurde, als es sich darum handelte, Vergleichsversuche über die Bildungswärmen verschiedener Kobaltkomplexsalze zu erhalten. Die Isolierung des Stoffes ist aber von einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaßregeln abhängig:

Leitet man in eine heiße Lösung des Komplexsalzes  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas ein, so geht der Fällung eine Reduktion voraus und man erhielt Endpräparate von der Zusammensetzung  $\text{CoS}_{1,15}$ . Ein Überschuß einer heißen Alkalisulfidlösung führte zu Niederschlägen, die mehr Schwefel enthielten, als der Formel  $\text{Co}_2\text{S}_3$  entspricht. Fällt man eine ammoniakalische, kalte Lösung des Komplexsalzes mit der ausreichenden Menge Natriumsulfidlösung, so erhält man Präparate vom richtigen Schwefelgehalte, die aber sehr gründlich ausgewaschen werden müssen, da sie schwer von Alkalisalzen zu befreien sind. Ganz besondere Vorsicht wird schließlich durch die leichte Oxydierbarkeit des feinteiligen Stoffes im Verlaufe des Trocknungsprozesses bedingt. Wir gingen von 1 Liter einer 1%igen ammoniakalischen Purpureo-Chloridlösung aus, fällten diese mit einem sehr geringen Überschusse an  $\text{Na}_2\text{S}$  und nahmen die weitere Behandlung (Filtrieren, Auswaschen, Abtrennen des Niederschlages vom Filter) in einer Kohlensäurewanne vor. Beim Trocknen verfuhr man etappenweise zunächst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei Zimmertemperatur, später bei einer bis  $160^\circ$  gesteigerten Temperatur und schließlich in einer Trockenpistole aus Supremaxglas mit konzentrierter Schwefelsäure als Trockenmittel im Vakuum von 1–3 mm und bei einer bis  $450^\circ$  gesteigerten Temperatur. Ein solches Präparat bildet eine grauschwarze, glänzende Kristallmasse. Sollte sich bei seiner Handhabung doch ein wenig Sulfat gebildet haben, so kann man das durch Auswaschen mit schwacher Salzsäure entfernen.

Die Analyse ergab 54,7% Co, 44,9% S;  $\text{Co} : \text{S} = 1 : 1,51$ . Die tensionsanalytischen Ergebnisse an diesem Stoff (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1, Abbau IV) fügen sich dem Zustandsdiagramme, wie man sieht, weitgehend ein; nur die jeweils ersten Tensionsmessungen ergaben höhere Drucke; dort handelt es sich aber zweifellos um „Fremdtension“, d. h. Abgabe der am Bodenkörper adsorbierten Gase<sup>2)</sup>. Im Tensimeterversuche verhält sich „ $\text{CoS}_{1,5}$ “ also wie ein

<sup>1)</sup> Vgl. W. A. TARR, Amer. Mineralogist 20 (1935), 69.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die relativ geringe Dichte des Präparates (§ 6).

Gemisch von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}$ . Im Röntgenbilde (vgl. Fig. 2) können die Linien als Pyritlinien gedeutet werden. Kobaltsesquisulfid ist, sofern es bei niedriger Temperatur als Derivat eines Kobaltisalzes wirklich entsteht, sicherlich nicht thermostabil; schon nach dem ausgiebigen Trocknen bei  $450^\circ$  verhält es sich als Gemisch. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der magnetischen Messung.

§ 5. Über das Kobaltsulfid der Formel  $\text{Co}_3\text{S}_4$  können wir mit Sicherheit nach unseren Erfahrungen nur Negatives aussagen: Daß es sich unter den thermostabilen Abbaupräparaten weder tensionsanalytisch noch röntgenographisch bemerkbar machte, und daß es uns nicht gelang, nach der von DE JONG und WILLEMS<sup>1)</sup> angegebenen Arbeitsvorschrift, nämlich durch 10stündiges Erhitzen eines Kobaltmonosulfides auf  $400\text{--}450^\circ$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strome ein Präparat zu erhalten, das das charakteristische Röntgenbild des natürlichen Linneits gab; unser Präparat gab ein reines Pyritbild. Dagegen erwies sich ein Mineral der Linneitgruppe<sup>2)</sup>  $\text{Me}_3\text{S}_{3,75}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) von auffälliger Beständigkeit; das Spinellbild des ursprünglichen Minerals blieb ohne nennenswerte Änderungen erhalten, auch wenn man das Pulver 100 Stunden bei  $750^\circ$  temperte (vgl. Fig. 2). Das ist auffällig; denn aus dem Mineralpulver waren beim Tempern brikkettartig verdichtete Stückchen geworden, es hatte also scheinbar ein innerkristalliner Platzwechsel stattgefunden. Freilich ist aus dem Verhalten der vorliegenden, ziemlich kompliziert zusammengesetzten isomorphen Mischung kein bündiger Schluß auf das Verhalten eines etwa rein vorliegenden  $\text{Co}_3\text{S}_4$  möglich; die Mischung kann sehr wohl stabiler sein als ein einzelner Teilhaber.

§ 6. Dichtemessungen. Die Messungsergebnisse (Pyknometerverfahren mit Petroleum als Sperrflüssigkeit) finden sich zusammen mit den Messungen von VOIGT in Tabelle 2 und Fig. 3. Wie die Fig. 3 zeigt, ordnen sich die Werte mit einiger Streuung um eine Gerade; sehr wesentlich fällt nur das Präparat nach BIRK heraus (vgl. § 4). Die Steigung der Geraden ergibt eine mittlere Schwefel-Raumbeanspruchung von etwa  $10 \text{ cm}^3$ , d. h. einen ungewöhnlich

<sup>1)</sup> W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 313.

<sup>2)</sup> Lieferfirma Krantz, Bonn; Fundort Grube Heinrichsseggen bei Littfeld; wohlausgebildete Kristalle, aber von ungleichmäßiger Zusammensetzung; Durchschnittsanalyse 7,36% Fe, 5,70% Cu, 28,63% Ni, 17,61% Co, 40,48% S und 0,27% Rückstand (Analytiker A. KENNEWEG); hiernach könnte das Mineral als ein der Linneitgruppe zugehöriger „Siegenit“ (vgl. bei TARR, S. 81, Anm. 1) betrachtet werden.



Tabelle 2

Präparat	$d\ 25/4^\circ$	$MV\ \text{cm}^3$
IIIa = $\text{CoS}_{1,98}$	4,732	25,9
IIIb = $\text{CoS}_{1,85}$	4,851	24,4
IIIc = $\text{CoS}_{1,69}$	5,006	22,6
IIId = $\text{CoS}_{1,58}$	4,960	22,1
IIIe = $\text{CoS}_{1,39}$	5,244	19,7
III f = $\text{CoS}_{1,23}$	5,279	18,6
Abbaupräparat aus Vers. IV = $\text{CoS}_{1,10}$ <sup>1)</sup>	5,459	17,3
Abbaupräparat aus Versuch I = $\text{CoS}_{1,09}$	5,404	17,4
Messung VOIGT: <sup>2)</sup>		
$\text{CoS}_{1,98}$	4,771	25,7
$\text{CoS}_{1,49}$	4,995	21,4
$\text{CoS}_{1,16}$	5,164	18,6
Präparat nach BIRK: (vgl. § 4) = $\text{CoS}_{1,51}$	4,897	21,9

kleinen Wert. Extrapoliert man geradlinig auf die Grenzzusammensetzungen  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}$ , so ergibt sich das Folgende:

	$MV_{\text{pyk.}}$	$MV_R$
$\text{CoS}_2$	26,0	27,2
$\text{CoS}$	16,4	15,4

Die zum Vergleich angegebenen Röntgenvolumina sind für  $\text{CoS}_2$  aus Messungen von DE JONG und WILLEMS abgeleitet; für  $\text{CoS}$  liegen drei gut übereinstimmende Röntgenwerte vor<sup>3)</sup>. Hiernach ist das pyknometrisch bestimmte

Molvolumen bei  $\text{CoS}$  größer als das Röntgenvolumen, bei  $\text{CoS}_2$  aber kleiner. Wahrscheinlich wird nur eine systematische röntgenographische Raummessung an Präparaten verschiedenen Schwefelgehaltes aufklären können, ob etwa bei  $\text{CoS}$  Leerstelleneffekte im Sinne von GUNNAR HAEGG<sup>4)</sup> vorliegen.

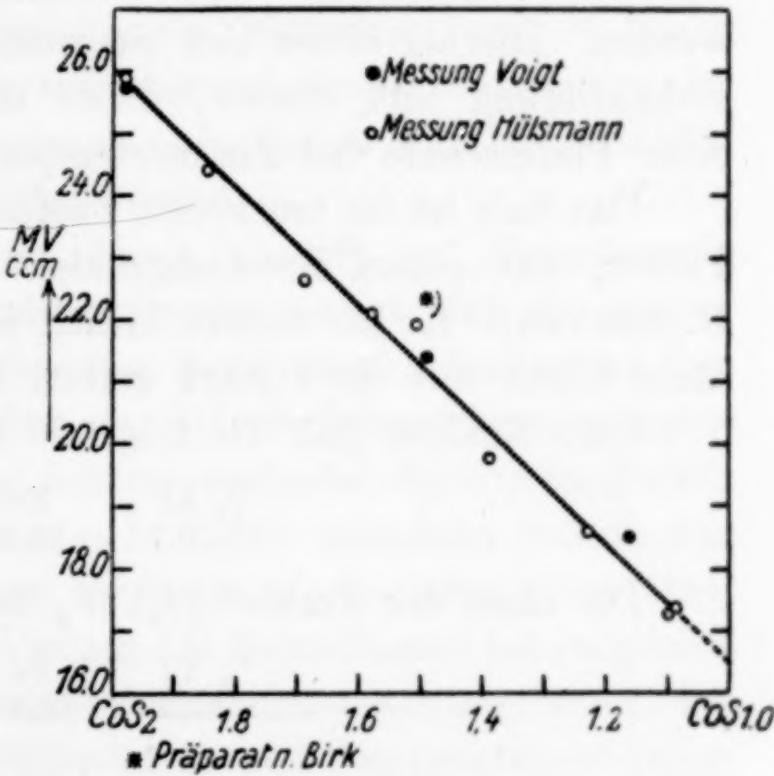


Fig. 3

<sup>1)</sup> Aus  $\text{CoS}_{1,51}$  nach BIRK, vgl. Tabelle 1, Versuch IV.  
<sup>2)</sup> A. VOIGT, Diplomarbeit, Hannover 1933.  
<sup>3)</sup> N. ALSÉN, Strukturber.,  $d_R$  5,95; W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Physica 7 (1927), 74,  $d_R$  5,98; V. CALGIOTI u. G. ROBERTI, Gazz. Chim. 62 (1932), 19,  $d_R$  5,83.

<sup>4)</sup> G. HAEGG u. J. SUCKSDORFF, Z. phys. Chem. B 22 (1933), 444.  
**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**  
**Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1935.

## Das $\text{Li}_3\text{FeF}_6$

Von A. H. NIELSEN

Den zwei Doppelfluoriden  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  und  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  hergestellt von R. WAGNER bzw. J. J. BERZELIUS entsprechend existiert ein Doppelfluorid  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ .

Dasselbe kann u. a. durch Auflösung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Flußsäure und Zusatz von Lithiumcarbonat in Wasser hergestellt werden. Hierbei bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher durch Dekantierung mit Wasser, Äther und Alkohol gewaschen und in einer Platinschale bei Zimmertemperatur getrocknet werden kann.

Das Salz ist im trockenen Zustande ein reines, weißes isotropes Pulver, mit einem Brechungsindex von etwa 1,42 (bestimmt von R. BØGVAD). Es ist schwer löslich in Wasser, wird aber von Salzsäure leicht mit einer stark gelben Farbe aufgelöst.

Eine Analyse gab die folgende Zusammensetzung:

%	Li	Fe	F
	10,7	29,0	60,1

Die nach der Formel  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  berechneten Werte sind:

%	Li	Fe	F
	10,92	29,29	59,79

**Kopenhagen, Øresunds Chemiske Fabriker.**

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1935.



**Magnetochemische Untersuchungen. XVI.<sup>1)</sup>****Magnetische Untersuchungen im System CoS/CoS<sub>2</sub>**

VON HAAKON HARALDSEN

Mit 3 Figuren im Text

Um das Zustandsdiagramm des Systems CoS-CoS<sub>2</sub> auch vom magnetochemischen Standpunkt aus beurteilen zu können, ist im Anschluß an die in der vorhergehenden Mitteilung von W. BILTZ und O. HÜLSMANN beschriebenen tensimetrischen und röntgenographischen Untersuchungen des Systems eine Reihe von Kobaltsulfidpräparaten magnetisch untersucht worden.

Unveröffentlichte Messungen, die A. VOIGT<sup>2)</sup> auf Veranlassung von W. BILTZ ausgeführt hat, hatten bereits gezeigt, daß die magnetische Suszeptibilität bei einer Variation des Schwefelgehaltes von CoS bis CoS<sub>2</sub> stark ansteigt, daß aber im Kobalt-Schwefelsystem keine dem Magnetkies entsprechende ferromagnetische Sulfurierungsstufe vorhanden ist. Die Messungen von A. VOIGT umfaßten jedoch nur wenige Präparate und waren nur bei Zimmertemperatur ausgeführt. Es war deshalb erwünscht, den Verlauf des Magnetismus bei möglichst zahlreichen Präparaten wechselnder Zusammensetzung unter besonderer Berücksichtigung der Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit genauer zu verfolgen, um, ähnlich wie es R. JUZA und W. BILTZ<sup>3)</sup> beim System FeS-FeS<sub>2</sub> getan haben, auf Grund magnetischer Messungen Schlüsse auf die vorhandenen Phasen ziehen zu können.

Die für die Untersuchung benutzten Präparate, die mir von W. BILTZ und O. HÜLSMANN freundlichst überlassen wurden, hatten die Zusammensetzung: CoS<sub>1,98</sub>, CoS<sub>1,96</sub>, CoS<sub>1,85</sub>, CoS<sub>1,69</sub>, CoS<sub>1,51</sub>, CoS<sub>1,39</sub>, CoS<sub>1,23</sub>, CoS<sub>1,10</sub> und CoS<sub>1,09</sub>.

Präparatives. Nach Mitteilungen von O. HÜLSMANN erhitzte man zur Darstellung des Präparates CoS<sub>1,98</sub> Purpureokobaltichlorid

<sup>1)</sup> XV. vgl. H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 409.

<sup>2)</sup> Vgl. A. VOIGT, Diplomarbeit, Hannover 1932, sowie W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 42.

<sup>3)</sup> R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 281.

bei 600° im Schwefelwasserstoffstrom. Das erhaltene Produkt wurde mit freiem Schwefel gemischt und im Tensimeter nochmals einige Zeit erhitzt. Nach Abbau des nicht in Reaktion getretenen Schwefels erhielt man das Präparat der Zusammensetzung  $\text{CoS}_{1,98}$ . — Das Präparat  $\text{CoS}_{1,96}$  ist in ähnlicher Weise aus einem Luteo- und Purpleosalgemisch dargestellt.

Sämtliche anderen Präparate, mit Ausnahme des  $\text{CoS}_{1,51}$ , sind durch stufenweisen Abbau einer größeren Menge  $\text{CoS}_2$  gewonnen. — Das Präparat  $\text{CoS}_{1,51}$  stellte man nach E. BIRK dar durch Fällung der Lösung eines Luteosalzes mit der berechneten Menge Natriumsulfid. Bei dem Trocknen wurde das Präparat im Vakuum bis auf 450° erhitzt. Nähere Einzelheiten bezüglich der Darstellung und Analyse der Präparate vgl. die vorhergehende Mitteilung.

#### A. Magnetische Messungen

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im einzelnen ist dazu folgendes zu bemerken:

**Feldstärkenabhängigkeit.** Die Suszeptibilitätswerte der schwefelreicheren Präparate zeigen bei  $-78^\circ$  und höheren Temperaturen keine Abhängigkeit von der Feldstärke. Über das Verhalten bei  $-183^\circ$  vgl. später.

Weniger regelmäßig liegen die Verhältnisse bei den schwefelärmeren Präparaten. Das Präparat  $\text{CoS}_{1,23}$  ergibt schwach feldstärkenabhängige Werte für den Magnetismus; bei  $\text{CoS}_{1,10}$  ist bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen kaum Feldstärkenabhängigkeit vorhanden, bei  $-78^\circ$  ist eine ganz schwache, bei  $-183^\circ$  dagegen eine wesentlich größere Feldstärkenabhängigkeit zu beobachten. Recht erheblich ist aber die Feldstärkenabhängigkeit der  $\chi$ -Werte des Präparates  $\text{CoS}_{1,09}$ , und zwar bei jeder der Untersuchungstemperaturen.

Auffallend ist es, daß die beiden ähnlich zusammengesetzten Präparate  $\text{CoS}_{1,10}$  und  $\text{CoS}_{1,09}$ , die alle beide Endprodukte des thermischen Abbaus im Tensimeter sind, ein ziemlich verschiedenes Verhalten zeigen und zwar sowohl in bezug auf die Feldstärkenabhängigkeit als in bezug auf die Absolutgröße ihrer Suszeptibilitäten. Auch W. KLEMM und W. SCHÜTH<sup>1)</sup> haben bei Kobaltsulfidpräparaten, die durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt waren und die genau der Zusammensetzung  $\text{CoS}$  entsprachen, ähnliches gefunden. Der Absolutwert des hier untersuchten  $\text{CoS}_{1,10}$ -Präparates stimmt gut mit dem von VOIGT für ein Präparat  $\text{CoS}_{1,11}$  gefundenen Wert (450) überein, während der  $\chi$ -Wert des  $\text{CoS}_{1,09}$ -Präparates sich den von W. KLEMM

<sup>1)</sup> W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933), 42.



und W. SCHÜTH für CoS angegebenen (220 und 250) anschließt. Möglicherweise ist für dieses unregelmäßige Verhalten der schwefelarmen Kobaltsulfidpräparate eine teilweise Disproportionierung des Kobaltmonosulfids, wobei metallisches Kobalt oder niedere Sulfide entstehen, verantwortlich zu machen, wie es z. B. W. KLEMM und K. HASS<sup>1)</sup> auf Grund des Verhaltens von NiO für NiS annehmen. Diese Verhältnisse bedürfen aber noch der Klärung.

Tabelle 1

Substanz	T °	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ (Oersted)				$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ <sup>2)</sup>
		1060	2050	3640	$\infty$	
CoS <sub>1,98</sub>	90	Ferromagnetisch				—
	195	71,2	71,7	71,9	71,8	8790
	293	28,5	28,2	28,2	28,2	3450
	446	—	13,2	13,1	13,1	1600
CoS <sub>1,96</sub>	90	39700	23000	13300	—	—
	195	69,5	69,7	69,7	69,7	8490
	293	29,5	29,1	29,1	29,1	3540
	425	—	14,8	14,8	14,8	1800
CoS <sub>1,85</sub>	90	Ferromagnetisch				—
	195	64,0	64,3	64,5	64,4	7620
	293	24,7	24,9	25,0	25,0	2960
	446	—	11,7	11,7	11,7	1380
CoS <sub>1,69</sub>	90	Ferromagnetisch				—
	195	47,0	47,1	47,4	47,3	5350
	293	19,6	19,0	19,1	19,1	2160
	442	—	9,26	9,27	9,27	1050
CoS <sub>1,51</sub>	90	Ferromagnetisch				—
	195	27,6	27,4	27,3	27,3	2930
	293	12,3	12,2	12,1	12,1	1300
	442	—	6,69	6,60	6,64	713
CoS <sub>1,39</sub>	90	Ferromagnetisch				—
	195	18,4	18,0	18,0	18,0	1860
	293	—	8,63	8,58	8,60	890
	449	—	5,60	5,48	5,54	573
CoS <sub>1,23</sub>	90	~ 724	—	—	—	~ 71200
	195	4,99	4,87	4,79	4,6	453
	293	4,15	4,03	3,98	3,8	374
	448	—	3,78	3,74	3,7	364
CoS <sub>1,10</sub>	90	12,1	8,94	7,08	(3,6)	(339)
	195	4,41	4,39	4,33	4,3	405
	293	4,32	4,30	4,28	4,28	403
	443	—	4,27	4,24	4,25	400
CoS <sub>1,09</sub>	90	14,6	10,3	7,32	(1,2)	(113)
	195	6,05	5,06	4,28	2,7	254
	293	5,89	4,95	4,19	2,6	244
	447	6,34	5,23	4,35	2,6	244

<sup>1)</sup> W. KLEMM u. K. HASS, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 82.

<sup>2)</sup> Die Werte sind nicht für den Diamagnetismus korrigiert.

Temperaturabhängigkeit. Besonders bemerkenswert ist vor allem die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte der untersuchten Präparate. — Tabelle 1 zeigt zunächst, daß die Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur sehr verschieden ist, je nachdem, ob man die schwefelreicheren oder die schwefelärmeren Präparate betrachtet. Bei allen Präparaten von  $\text{CoS}_{1,98}$  bis  $\text{CoS}_{1,39}$  herunter ist die Temperaturabhängigkeit sehr groß. Der Magnetismuswert nimmt mit sinkender Temperatur um das Mehrfache zu und

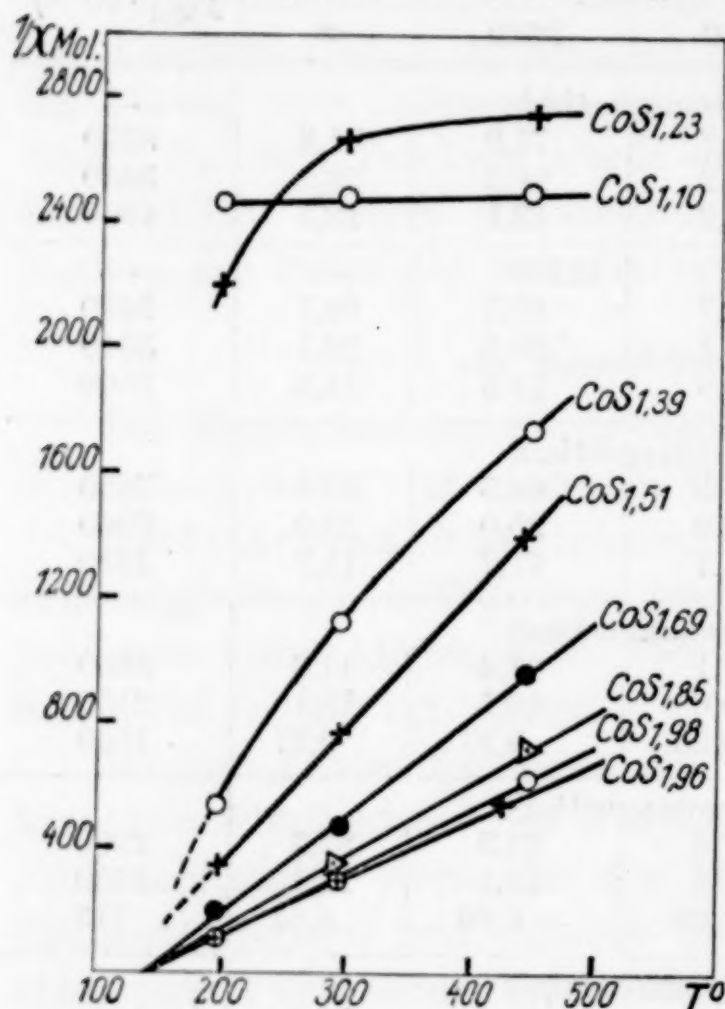


Fig. 1

tischen Substanzen findet und zeigen in Übereinstimmung damit eine sehr starke Feldstärkenabhängigkeit.

Aus dem Verlauf der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve (vgl. Fig. 1) läßt sich für die dem  $\text{CoS}_2$  sehr nahe stehenden Präparate  $\text{CoS}_{1,98}$  und  $\text{CoS}_{1,96}$  auf eine Curie-Temperatur von  $140-145^\circ$  abs. schließen<sup>1)</sup>. Für die Präparate  $\text{CoS}_{1,85}$  und  $\text{CoS}_{1,69}$  gilt die lineare Beziehung zwischen  $1/\chi$  und  $T$  ebenfalls (Fig. 1); die Extrapolation auf  $1/\chi = 0$  ergibt auch hier denselben Curie-Punkt.

Ähnlich einfach liegen die Verhältnisse bei den schwefelärmsten Präparaten  $\text{CoS}_{1,09}$  und  $\text{CoS}_{1,10}$  (in Fig. 1 ist nur die Kurve für  $\text{CoS}_{1,10}$

wird bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes so groß, daß die Präparate, selbst bei Verwendung von Feldstärken von wenigen hundert Oersted so stark vom Magneten angezogen werden, daß eine Bestimmung der Suszeptibilität bei dieser Temperatur nicht ohne weiteres durchführbar ist. Orientierende Messungen an einer Mischung von Quarzsand mit 0,1% des Präparates  $\text{CoS}_{1,96}$  ergaben Werte, die um drei Zehnerpotenzen größer sind als die bei den anderen Untersuchungstemperaturen gefundenen (vgl. Tabelle 1); sie sind durchaus von derselben Größenordnung, wie man sie bei ferromagnetischen Substanzen findet und zeigen in Übereinstimmung damit eine sehr starke Feldstärkenabhängigkeit.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 409.



eingetragen, die Kurve für CoS<sub>1,09</sub> würde bedeutend höher liegen). Hier findet sich, wenigstens oberhalb  $-78^{\circ}$ , überhaupt keine nennenswerte Abhängigkeit von der Temperatur, in Übereinstimmung mit dem, was W. KLEMM und W. SCHÜTH<sup>1)</sup> bereits für CoS gefunden haben. Im Gegensatz zu den schwefelreicheren Präparaten lassen sich die Suszeptibilitäten dieser beiden Präparate auch bei  $-183^{\circ}$  ohne weiteres messen. Man findet dabei Werte von derselben Größenordnung wie bei den höheren Temperaturen. — Das Präparat CoS<sub>1,23</sub> ergibt gleichfalls Suszeptibilitätswerte, die sich bei Temperaturen höher als Zimmertemperatur nur sehr wenig mit der Temperatur ändern. Bei tieferen Temperaturen wächst aber die Suszeptibilität sehr stark an, um bei  $-183^{\circ}$  wieder ferromagnetische Werte anzunehmen.

Bei den Präparaten mittleren Schwefelgehaltes (CoS<sub>1,39</sub> und CoS<sub>1,51</sub>) sind die Verhältnisse verwickelter. Die Präparate sind durchweg bei  $-183^{\circ}$  noch ferromagnetisch, aber die  $1/\chi$ - $T$ -Kurve verläuft entweder nicht mehr linear (CoS<sub>1,39</sub>) oder aber sie scheint zu einer anderen Curie-Temperatur (CoS<sub>1,51</sub>) zu führen. Später wird aber bei der Deutung der Ergebnisse gezeigt werden, daß dieser Wechsel in der Curie-Temperatur nur vorgetäuscht ist.

Abhängigkeit der  $\chi$ -Werte von der Zusammensetzung. Um die Abhängigkeit der Magnetismuswerte von der Zusammensetzung zu prüfen, konnten bei den Präparaten, die keine Abhängigkeit von der Feldstärke zeigten, die gemessenen Werte direkt verwendet werden. Man benutzte in diesem Falle den Mittelwert aus den Messungen bei 2050 und 3640 Oersted. Die bei der niedrigsten Feldstärke (1060 Oersted) gefundenen Werte sind relativ ungenauer als die bei den höheren Feldstärken gemessenen und wurden deshalb bei der Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt; diese Messung diente nur als Kriterium dafür, ob Feldstärkenabhängigkeit vorlag. In den Fällen, wo die Suszeptibilitätswerte feldstärkenabhängig waren, extrapolierte man eine  $1/H_{\max}$ - $\chi$ -Kurve auf  $1/H_{\infty}$  ( $= 0$ ) und gab den so bestimmten  $\chi$ -Wert für  $H_{\infty}$  an. Bei den Präparaten CoS<sub>1,09</sub> und CoS<sub>1,10</sub> ist allerdings bei  $-183^{\circ}$  die Feldstärkenabhängigkeit so groß, daß die für  $H = \infty$  angegebenen Werte nur orientierenden Charakter besitzen.

In Fig. 2 sind die erhaltenen  $\chi_{\text{Mol}}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei den drei Temperaturen  $-78^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und  $+173^{\circ}$  C eingetragen. Wo keine Messungen bei  $+173^{\circ}$  selbst vor-

<sup>1)</sup> W. KLEMM u. W. SCHÜTH, l. c.

lagen, wurde dieser Wert aus der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve ermittelt. Man erkennt bei allen Temperaturen eine lineare Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Gebiet von  $\text{CoS}_2$  bis etwa  $\text{CoS}_{1,3}$  herunter; bei dieser Zusammensetzung weisen die Kurven einen Knick auf und verlaufen weiterhin praktisch horizontal. Der Knick ist besonders ausgeprägt

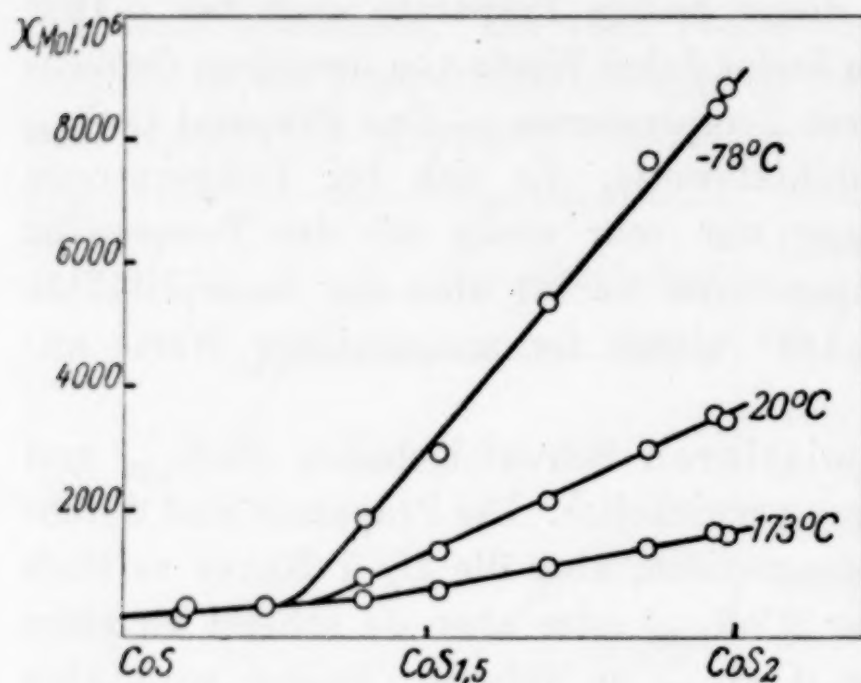


Fig. 2

bei  $-78^\circ$ , etwas weniger bei  $+20^\circ$  und wird ziemlich undeutlich bei  $+173^\circ$ .

#### B. Beurteilung des Zustandsdiagramms des Systems $\text{CoS}/\text{CoS}_2$ auf Grund der magnetischen Messungen

Die angeführten Messungsergebnisse zeigen eindeutig, daß im System  $\text{CoS}-\text{CoS}_2$  im schwefelarmen Gebiet ein Einphasensystem

und im schwefelreichen Gebiet ein Zweiphasensystem vorliegen. Die Grenze zwischen beiden Systemen liegt bei etwa  $\text{CoS}_{1,3}$ , näheres vgl. S. 92.

Die Existenz des Zweiphasensystems ergibt sich aus folgendem:

1. Im schwefelreichen Gebiet steigt  $\chi_{\text{Mol}}$  linear mit dem Atomverhältnis  $\text{Co} : \text{S}$  (Fig. 2).
2. In diesem Gebiet tritt bei  $-183^\circ$  überall der für  $\text{CoS}_2$  charakteristische Ferromagnetismus auf.
3. Die Curie-Temperatur beträgt überall  $140-145^\circ$  abs.

Punkt 3 bedarf mit Rücksicht auf das S. 89 Gesagte einer kurzen Erläuterung. Für die Präparate  $\text{CoS}_{1,69}$ ,  $\text{CoS}_{1,85}$ ,  $\text{CoS}_{1,96}$  und  $\text{CoS}_{1,98}$  folgt die Curie-Temperatur ohne weiteres aus der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve (Fig. 1). Bei den Präparaten  $\text{CoS}_{1,51}$  und  $\text{CoS}_{1,39}$  ist die Curie-Temperatur jedoch nicht ohne weiteres den Messungen selbst zu entnehmen. Hier macht sich vielmehr der Gehalt an der schwefelärmeren Phase, deren Grenzzusammensetzung etwa  $\text{CoS}_{1,3}$  ist (vgl. unten), neben  $\text{CoS}_2$  bemerkbar.  $\text{CoS}_{1,3}$  besitzt, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, zwischen  $-78^\circ$  und  $+173^\circ$  einen praktisch temperaturunabhängigen Magnetismus, die  $\text{CoS}_2$ -Phase dagegen einen stark temperaturabhängigen. Die Suszeptibilität aller Zweiphasenpräparate setzt sich also aus einem temperaturabhängigen und einem temperaturunabhängigen



Glieder zusammen. Der Anteil jedes Gliedes an den gemessenen Werten läßt sich mit Hilfe der Mischungsregel auf Grund der  $\chi$ -Werte der beiden Grenzphasen berechnen.

Aus Fig. 2 erhält man durch Extrapolation folgende  $\chi$ -Werte für die reine CoS<sub>2</sub>-Phase:

$t^{\circ}\text{C}$	$-78^{\circ}$	$+20^{\circ}$	$+173^{\circ}$
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	9000	3700	1700

Der Anteil ( $\chi_x$ ) der CoS<sub>2</sub>-Phase an den gemessenen Werten ergibt sich dann unter der vorläufigen Annahme, daß die Grenze bei allen Temperaturen genau bei CoS<sub>1,3</sub> liegt, aus der Formel:

$$\chi_x = \chi_{\text{CoS}_2} \cdot \frac{x - 1,3}{2,0 - 1,3},$$

wo  $x$  die jeweilige Zusammensetzung des Präparates ist (z. B. 2 für CoS<sub>2</sub>). Führt man die Rechnung aus, erhält man für die beiden Präparate CoS<sub>1,39</sub> und CoS<sub>1,51</sub> folgende Werte für den Anteil der CoS<sub>2</sub>-Phase:

	CoS <sub>1,39</sub>			CoS <sub>1,51</sub>		
$t^{\circ}\text{C}$	$-78^{\circ}$	$+20^{\circ}$	$+173^{\circ}$	$-78^{\circ}$	$+20^{\circ}$	$+173^{\circ}$
$\chi_x \cdot 10^6$	1160	480	220	2700	1110	510

Die Werte ergeben eine lineare  $1/\chi$ - $T$ -Kurve mit einem Curiepunkt von  $140$ – $145^{\circ}$  abs. (vgl. Fig. 3), genau wie bei den schwefelreicheren Präparaten. Der veränderte Verlauf der  $1/\chi$ - $T$ -Kurven der beiden Präparate war also nur durch den Einfluß der temperaturunabhängigen  $\chi$ -Werte der schwefelarmen Grenzphase verursacht. Bei den schwefelreicheren Präparaten spielt der Gehalt an CoS<sub>1,3</sub> keine nennenswerte Rolle mehr.

Die Existenz des Einphasensystems im schwefelarmen Gebiet ergibt sich aus dem völlig verschiedenen und dem CoS selbst vollkommen entsprechenden Verhalten:

1. Die  $\chi$ -Werte ändern sich zwischen  $-78$  und  $+173^{\circ}$  mit wechselndem Schwefelgehalt nur wenig, sie liegen zwischen  $240$  und  $400 \cdot 10^{-6}$ , während für CoS  $220$ – $250 \cdot 10^{-6}$  gefunden sind.

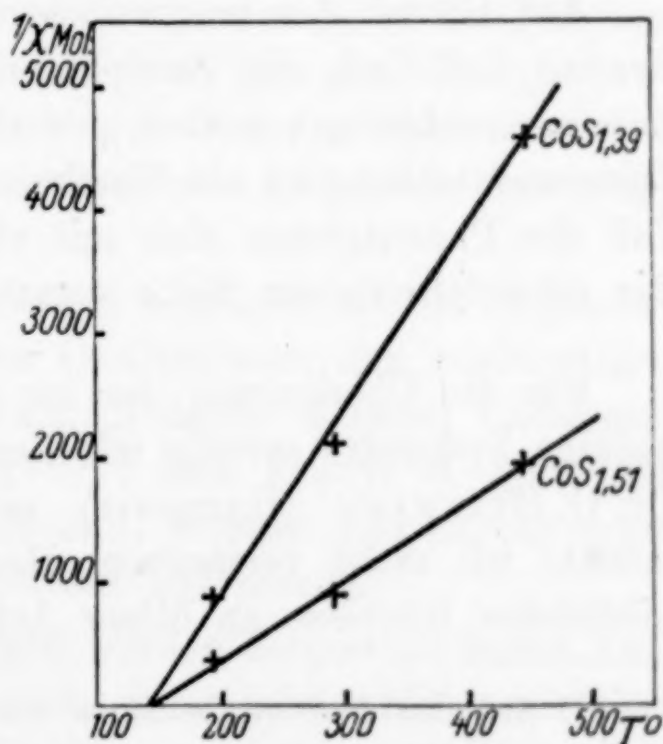


Fig. 3

2. Sie sind ferner praktisch temperaturunabhängig wie beim CoS selbst<sup>1)</sup>.

Die Grenze zwischen dem Einphasen- und dem Zweiphasensystem ist bei  $-78^{\circ}$  zu 1,25—1,30 S aus Fig. 2 abzulesen. Ob sie sich mit der Temperatur etwas verschiebt, ist nicht mit Sicherheit zu sagen. Bei höheren Temperaturen werden die Knicke infolge der Abnahme der Suszeptibilität von  $\text{CoS}_2$  weniger deutlich, so daß die Streuungen der Werte für die einzelnen Präparate schon ins Gewicht fallen. Es wäre mit den Ergebnissen verträglich, daß die Grenze sich mit steigender Temperatur etwas nach oben verschiebt. Andererseits läßt es der noch auffällig hohe Magnetismuswert des  $\text{CoS}_{1,23}$ -Präparates bei  $-183^{\circ}$  als nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß das Einphasensystem bei dieser Temperatur schon unterhalb  $\text{CoS}_{1,23}$  aufhört. Aber auch hier ist Vorsicht geboten, da dieser hohe Magnetismuswert auch von einer geringen Inhomogenität herrühren könnte.

Es ist daher als möglich, aber nicht als bewiesen anzusehen, daß sich die bei  $-78^{\circ}$  bei  $\text{CoS}_{1,25-1,30}$  festzulegende Grenze mit steigender Temperatur etwas zugunsten, bei fallender Temperatur etwas zugunsten des Zweiphasengebietes verschiebt.

#### Zusammenfassung

Auf Grund der magnetischen Messungen ergibt sich, daß im System CoS— $\text{CoS}_2$  ein Zweiphasensystem von  $\text{CoS}_2$  bis etwa einer Zusammensetzung von  $\text{CoS}_{1,3}$  vorhanden ist, und daß von dieser Zusammensetzung an ein Einphasensystem auftritt. Es ist möglich, daß die Phasengrenze sich mit steigender Temperatur etwas nach der schwefelreicheren Seite verschiebt.

Für die Überlassung der für die vorliegende Untersuchung benutzten Präparate spreche ich Herrn Prof. Dr. W. BILTZ und Herrn Dr. O. HÜLSMANN (Hannover) meinen besten Dank aus. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. W. KLEMM für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit bestens zu danken.

<sup>1)</sup> Auf den Ferromagnetismus von  $\text{CoS}_{1,23}$  bei  $-183^{\circ}$  kommen wir im nächsten Absatz zurück.

**Danzig-Langfuhr**, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1935.



## Oxalatoverbindungen

Von H. BRINTZINGER und W. ECKARDT

Die Untersuchung der Sulfatokomplexe<sup>1)</sup> zweiwertiger Metalle mit Hilfe der Dialysenmethode ergab überraschenderweise Ionengewichte, die auf das Vorliegen zweikerniger Tetrasulfatokomplexe dieser Metalle vom Typus  $[\text{Co}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$  in Lösungen mit hoher Sulfationenkonzentration schließen lassen. Dieses auffallende und unerwartete Resultat gab uns Veranlassung, ähnliche Untersuchungen mit einer Reihe von anderen zwei- und mehrwertigen komplexbildenden Anionen auszuführen, um festzustellen, ob die Komplexverbindungen aus zwei- und höherwertigen Anionen als Liganden und zweiwertigen Metallionen als Zentralionen stets Ionengewichte ergeben, die auf das Vorhandensein von zweikernigen komplexen Anionen hinweisen. Außer den einfachen zweiwertigen Zentralionen wurden auch zweiwertige Zentralionen vom Typ des Uranyl- bzw. Titanylions untersucht und darüber hinaus auch das Gewicht solcher komplexen Ionen bestimmt, deren Zentralionen drei- oder vierwertige Metallionen sind.

Im Rahmen dieser Untersuchungen berichten wir im folgenden über die Gewichte der komplexen Oxalatoionen der zweiwertigen Zentralionen: Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Cadmium, Zink, Titanyl ( $\text{TiO}^{2+}$ ), Vanadyl ( $\text{VO}^{2+}$ ) und Uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), der dreiwertigen Zentralionen: Eisen, Kobalt, Mangan und Chrom sowie der vierwertigen Zentralionen: Thorium und Zirkon.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen der Komplexverbindungen oder, wenn solche nicht zur Verfügung standen, der einfachen Oxalate in 2 n-Ammoniumoxalatlösung. Diese Lösungen wurden in bezug auf die komplexen Oxalate etwa 0,01—0,05 normal, in bezug auf Ammoniumoxalat 2 normal gehalten. Auch die Außenlösungen, in die hinein dialysiert wurde,

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934), 21.

waren stets 2 normal an Ammoniumoxalat. Als Bezugsion diente  $0,05 \text{ n-S}_2\text{O}_3^{2-}$  in 2 n-Ammoniumoxalatlösung.

Die übrigen Versuchsbedingungen waren: Membran: Kuprophan (Qualität 15), spezifische Oberfläche: 1, Volumen der zu dialysierenden Lösung:  $35 \text{ cm}^3$ , Volumen der Außenflüssigkeit:  $4500 \text{ cm}^3$ , Temperatur:  $18^\circ\text{C}$ , Außen- und Innenflüssigkeit gerührt, Bestimmung des Dialysenkoeffizienten eines jeden Oxalatoions sechsmal, und zwar je zweimal durch  $\frac{1}{2}$ -, 1- und  $1\frac{1}{2}$ -stündige Dialysen.

Die Bestimmung der Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$ , um hieraus nach  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  den Dialysenkoeffizienten zu errechnen, erfolgte, nachdem die komplexen Oxalate durch Abrauchen abgemessener Mengen der Innenlösungen mit Schwefelsäure zerstört waren, folgendermaßen: Eisen durch Reduktion im Cadmiumreduktor und Titration mit Kaliumdichromat und Diphenylamin als Indikator (I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Teil, 2. Aufl. (1931), S. 530); Kobalt nach L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. **47** (1930), 405; Nickel gravimetrisch mit Dimethylglyoxim; Mangan durch Oxydation mit Kaliumbromat zum Dioxyd, das nach dem Filtrieren jodometrisch titriert wird (I. M. KOLTHOFF, S. 476); Kupfer jodometrisch; Cadmium durch Fällern als Cadmiumsulfid und jodometrische Titration desselben; Zink jodometrisch nach R. LANGE, Z. analyt. Chem. **79** (1931), 161; Titan durch Fällern von  $\text{TiO}_2$  mit Ammoniak; Vanadin nach der Reduktion mit schwefliger Säure zu Vanadin (4) oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat; Uran durch Fällern mit Ammoniak als Ammoniumuranat und Verglühen desselben im Wasserstoffstrom zu  $\text{UO}_2$ ; Chrom durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat zu Chromat und jodometrische Titration desselben; Thorium und Zirkon durch Eindampfen der ursprünglichen Ammoniumoxalat enthaltenden Lösung und Verglühen des Rückstandes zu  $\text{ThO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ .

Die für die verschiedenen komplexen Oxalate gefundenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{\frac{1}{2}}$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_{1\frac{1}{2}}$  weisen keinen Gang auf, sondern sind praktisch konstant. In den Ammoniumoxalat im Überschuß enthaltenen Lösungen sind die komplexen Oxalate demnach als einheitliche Einzelteilchen gelöst. Aus den für das komplexe Oxalat erhaltenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_x$ , den Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$  des Bezugsions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und dem Gewicht des Bezugsions  $M_{\text{S}_2\text{O}_3} = 112$  errechnen sich nach  $\lambda_x \cdot \sqrt{M_x} = \lambda_{\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \sqrt{M_{\text{S}_2\text{O}_3}}$  die in der Tabelle 1 angeführten Gewichte der komplexen Oxalatoionen. Die aus diesen



Gewichten abzuleitenden Formulierungen der komplexen Ionen sind ebenfalls in die Tabelle 1 aufgenommen<sup>1)</sup>.

Tabelle 1

Oxalatoionen	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_8^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
Oxalatoferroation	$0,3146 \pm 0,0008$	0,6419	466	$[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 464
Oxalatocobaltoation	$0,3141 \pm 0,0011$	0,6511	481	$[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 470
Oxalatoniceloation	$0,3136 \pm 0,0006$	0,6410	468	$[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 470
Oxatomanganoation	$0,3076 \pm 0,0032$	0,6382	482	$[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 462
Oxalatocuproation	$0,3104 \pm 0,0012$	0,6428	480	$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 479
Oxalatocadmoation	$0,2817 \pm 0,0009$	0,6421	582	$[\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 576
Oxalatozinkoation	$0,3148 \pm 0,0003$	0,6542	485	$[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ 483
Oxalatotitanylation	$0,4366 \pm 0,0011$	0,6376	239	$[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 240
Oxalatovanadylolation	$0,4317 \pm 0,0016$	0,6376	244	$[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 243
Oxalaturanylation	$0,3472 \pm 0,0008$	0,6912	444	$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 446
Oxalatoferriation	$0,3757 \pm 0,0021$	0,6321	317	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 320
Oxalatocobaltiation	$0,3984 \pm 0,0014$	0,6838	330	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 323
Oxatomanganianation	$0,3890 \pm 0,0041$	0,6431	306	$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 319
Oxalatochromiation	$0,3822 \pm 0,0004$	0,6437	318	$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 316
Oxalatothoreation	$0,2143 \pm 0,0006$	0,6912	1165	$[\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_8]^{8-}$ 1168
Oxalatozirkoneation	$0,1732 \pm 0,0007$	0,6912	1783	$[\text{Zr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{16}]^{16-}$ 1768

Die für die komplexen Oxalate der zweiwertigen Metallionen gefundenen Ionengewichte weisen auf das Vorhandensein zweikerniger Oxalatoionen in den untersuchten Lösungen hin. Dieses Resultat stimmt somit völlig überein mit den für die Sulfatoionen einfacher zweiwertiger Zentralionen erhaltenen Ergebnissen. Die hieraus sich ergebende Formulierung, z. B.  $\text{K}_4[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ , entspricht genau der verdoppelten Formel, die sich als einfachste Möglichkeit auf Grund der Analyse der kristallisierten Verbindungen ergibt.

Werden als Zentralionen aber nicht einfache zweiwertige Metallionen, sondern zusammengesetzte zweiwertige Ionen, wie  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  angewandt, so findet man für deren komplexe Oxalate Ionengewichte, die der einfachst möglichen Formulierung entsprechen, und die auch aus der Analyse der kristallisierten Verbindungen bekannt sind. Dasselbe gilt auch für die von uns untersuchten Oxalatokomplexe dreiwertiger Zentralionen.

Für das Oxalatothoreation wird wiederum genau das doppelte Gewicht des Ions gefunden, das auf Grund der Analyse der kristallisierten komplexen Thoriumoxalate als einfachste Möglichkeit sich

<sup>1)</sup> Die Untersuchung des elektrolytischen Wanderungssinnes der komplexen Oxalatoionen ergab, daß es sich bei diesen Ionen tatsächlich um Anionen handelt. Dasselbe gilt für die früher beschriebenen komplexen Sulfatoionen, die in einem Überschuß von Ammoniumsulfat gelöst sind.

formulieren läßt, während für das Oxalatozirkoneation das Vierfache des einfachsten möglichen Ions sich ergibt.

Wir erhalten also folgendes charakteristisches Ergebnis: alle von uns untersuchten Oxalatoionen mit dreiwertigen Zentralionen sowie mit den zweiwertigen Zentralionen  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  haben in wäßriger Lösung eine Zusammensetzung, die der aus der Analyse der festen Stoffe sich ergebenden Zusammensetzung entspricht, alle von uns untersuchten Oxalatoionen mit zweiwertigen Metallionen sowie mit dem vierwertigen Thorium als Zentralionen haben in wäßriger Lösung ein Gewicht, das genau dem doppelten der aus der Analyse abzuleitenden Zusammensetzung entspricht, das Oxalatoion des Zirkons hat genau das vierfache Gewicht des aus der Analyse sich ergebenden Ions. Weicht das gefundene Gewicht eines komplexen Oxalatoions von dem Gewicht des einfachsten anzunehmenden Ions ab, so beträgt diese Abweichung nicht irgendeinen beliebigen Prozentsatz, sondern es handelt sich stets um ganze Vielfache, fast immer um das Zweifache des Gewichts des einfachen Ions, wie wir das auch im Falle der Sulfatokomplexe gefunden haben. Eine Erklärung für diese eigenartigen, aber stets mit großer Genauigkeit reproduzierbaren Befunde vermögen wir vorläufig noch nicht zu geben.

**Jena**, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1935.



## Die Molybdänsäure- und Wolframsäureionen bei variierender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung

Von H. BRINTZINGER und CHARNG RATANARAT

Mit 2 Figuren im Text

Vor längerer Zeit haben wir<sup>1)</sup> mit Hilfe der Dialysenmethode ausgeführte Untersuchungen über die in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration auftretenden verschieden aggregierten Molybdat- und Wolframationen veröffentlicht, die im wesentlichen eine Bestätigung der von G. JANDER<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern schon früher mitgeteilten, mit der Diffusionsmethode gemachten Beobachtungen erbrachte. Wir haben damals — in Übereinstimmung mit JANDER — Mono-, Tri-, Hexa- und Dodeka-molybdat-, sowie Mono- und Hexa-wolframationen gefunden, die jeweils in einem bestimmten Bereich der Wasserstoffionenkonzentration ihr Existenzgebiet haben. Auffallend an den damaligen Ergebnissen ist, daß das für das Trimolybdation gefundene Ionengewicht sehr beträchtlich von dem theoretisch für dieses Ion zu errechnenden Wert abweicht, während bei den übrigen Ionen stets eine gute Übereinstimmung des gefundenen mit dem theoretischen Ionengewicht zu bemerken ist. Dies gab uns Veranlassung, die Polymolybdate und im Anschluß daran auch die Polywolframate nochmals mit Hilfe der Dialysenmethode, sowie potentiometrisch unter Verwendung von Elektroden aus Molybdän- bzw. Wolframdraht<sup>3)</sup> zu untersuchen.

Die untersuchten Natriummolybdat- und Natriumwolframatlösungen waren in bezug auf Natriummolybdat bzw. Natriumwolframat 0,05 molar und in bezug auf das als Fremdelektrolyt angewandte Natriumsulfat normal. Die Konzentration von Innen- u. Außenflüssigkeit des Dialysators an Natriumsulfat war stets genau gleich. Die

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 55.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. **36** (1925), 113; Z. phys. Chem. (A) **144** (1929), 197; **149** (1930), 97; Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 141; **180** (1929), 129; **187** (1930), 60; **193** (1930), 1; **194** (1930), 383; **208** (1932), 145.

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER u. E. JAHN, Z. analyt. Chem. **94** (1933), 396.

zu dialysierenden Lösungen wurden durch Zugabe von Natronlauge bzw. Schwefelsäure auf bestimmte  $p_H$ -Werte eingestellt, die Molybdatlösungen von  $p_H$  8,0—1,2, die Wolframatlösungen von  $p_H$  8,0—4,5. Die Lösungen gelangten nach 24stündigem, sowie nach 7tägigem Stehen zur Untersuchung; dieser große zeitliche Abstand wurde eingelegt zur Kontrolle des Gleichgewichtszustandes der Lösungen. Das Volumen der zu dialysierenden Lösungen war  $35\text{ cm}^3$ , die spezifische Oberfläche 1, das Volumen der Außenflüssigkeit  $4500\text{ cm}^3$ , die Temperatur  $18^\circ$ , die Membran Cellophan Qual. 300, Innen- und Außenflüssigkeit wurden gerührt, die Bestimmung des Dialysenkoeffizienten erfolgte in jedem Falle mindestens 3mal, für jeden  $p_H$ -Wert also 6mal, da sowohl einen Tag alte, wie auch sieben Tage alte Lösungen untersucht wurden. Der Dialysenkoeffizient wurde für jeden  $p_H$ -Wert durch 1-, 2- und 3stündige Dialysen ermittelt. Aus der Konstanz der drei so erhaltenen Dialysenkoeffizienten geht die Einheitlichkeit des in der betreffenden Lösung enthaltenen Molybdat- bzw. Wolframations hervor. Ein Gang zwischen den bei gleichem  $p_H$  der Lösung gefundenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  zeigt dagegen an, daß in der Lösung Molybdat- bzw. Wolframat- ionen verschiedenen Aggregationsgrades nebeneinander vorliegen. Als Bezugslösungen dienten  $\text{MoO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{WO}_4^{2-}$ ; die für diese beiden Ionen bei  $p_H$  8,0 erhaltenen Dialysenkoeffizienten wurden jeweils zur Berechnung der Ionengewichte nach  $\lambda_x \cdot \sqrt{M_x} = \lambda_1 \cdot \sqrt{M_1}$  eingesetzt. Durch Bezugnahme der Molybdat- bzw. Wolframatlösung bei  $p_H$  8 auf  $\text{CrO}_4^{2-}$  wurden diese Ionen als in der Lösung einheitlich vorliegende monomere Ionen:  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  ermittelt und festgelegt.

Die Bestimmung des Molybdäns in der zu dialysierenden bzw. in der dialysierten Lösung erfolgte nach folgendem Verfahren: Die Molybdat enthaltende Lösung wurde mit  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und nach dem Erwärmen auf etwa  $70^\circ\text{C}$  zwei Minuten im Cadmiumreduktor reduziert. Die Lösung wurde in einer Eisenammoniumalaunlösung aufgefangen, wodurch eine dem Molybdän äquivalente Menge Eisen(3) in Eisen(2) übergeführt wurde. Zum Nachspülen verwandte man  $70^\circ$  warme  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Nach dem Spülen wurde sofort mit  $0,05\text{ n-KMnO}_4$ -Lösung titriert.

Zur Bestimmung von Wolfram wurde in der Siedehitze mit Quecksilber(1)-nitrat  $\text{Hg}_2\text{WO}_4$  gefällt. Dieses wurde durch Glühen in  $\text{WO}_3$  übergeführt, das gewogen wurde.



**Mono- und Hexamolybdänsäure**

Für das Molybdation wurde bei den  $p_H$ -Werten 8,0 und 7,0 der Dialysenkoeffizient  $0,2712 \pm 0,0011$  gefunden, aus dem unter Bezugnahme auf den unter genau denselben Versuchsbedingungen erhaltenen Dialysenkoeffizienten von  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  als Vergleichsion  $\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,3185 \pm 0,0003$  sich das Ionengewicht 160 ergibt, das dem Monomolybdation genau entspricht (theoretisch 160).

Bei  $p_H$  6,0 wurden keine einheitlichen Dialysenkoeffizienten erhalten, vielmehr zeigte sich ein deutlicher Gang der Dialysenkoeffizienten mit der Dialysendauer:  $\lambda_1 = 0,1674$ ,  $\lambda_2 = 0,1433$  und  $\lambda_3 = 0,1324$ . Dies weist darauf hin, daß in der Molybdatlösung bei  $p_H$  6,0 kein einheitliches Molybdation vorhanden ist, das ursprüngliche Monomolybdation befindet sich bei diesem  $p_H$ -Wert also im Zustand der Aggregation zu einem polymeren Molybdation, wobei allerdings die Koexistenz eines Trimolybdations neben Mono- und Hexamolybdationen nicht ausgeschlossen ist.

Von  $p_H$  5,0—1,5 (beide eingeschlossen) ergibt sich wiederum ein von der Dialysendauer unabhängiger, einheitlicher Dialysenkoeffizient  $\lambda_{\text{Molybdat}} = 0,1144 \pm 0,0034$ . In diesen Lösungen befindet sich also ein einheitliches Molybdation, das sich unter Bezugnahme auf das Monomolybdation als Hexamolybdation = 899 errechnet. Der theoretische Wert für  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$  würde 896, für  $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$  würde 912 sein.

Ein einheitliches Trimolybdation  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$  wurde also nicht gefunden.

**Mono-, Hexa- und Dodekawolframate**

Das Wolframation war in den Lösungen mit  $p_H$  8,0 und 7,5 als einheitliches Monowolframation mit dem Ionengewicht  $[\text{WO}_4]^{2-} = 248$  enthalten; der Dialysenkoeffizient wurde in diesen Lösungen konstant gefunden, und zwar  $\lambda_{\text{Wolframat}} = 0,2795 \pm 0,0014$ .

Wolframatlösungen mit den  $p_H$ -Werten 7,0, 6,5 und 6,0 ließen ebenfalls konstante Dialysenkoeffizienten finden:  $\lambda_{\text{Wolframat}} = 0,1162 \pm 0,0026$ . Diese Lösungen enthalten also ein einheitliches Wolframation, das — wie sich unter Bezugnahme auf Ionengewicht und Dialysenkoeffizient des Monowolframations als Vergleichsion ergibt — das Ionengewicht 1435 besitzt. Dieses Ionengewicht entspricht dem Gewicht des Hexawolframations  $[\text{W}_6\text{O}_{20}]^{4-}$  mit 1424 bzw. des  $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$  mit 1440.

Bei einem  $p_H$  von 5,0 und 4,5 geben die Lösungen einen praktisch konstanten Dialysenkoeffizienten von  $0,0845 \pm 0,0079$ . Die Lösungen enthalten demnach ein Wolframation mit dem Ionengewicht von etwa 2713, das ungefähr einem Dodekawolframation  $[W_{12}O_{38}]^{4-} = 2816$  bzw.  $[W_{12}O_{39}]^{6-} = 2832$  entspricht. Es ergibt sich somit die Existenz einer Dodekawolframsäure, die durch die früheren Untersuchungen weder von JANDER und seinen Mitarbeitern noch von uns gefunden worden war.

#### Potentiometrische Untersuchung

Wir nahmen sowohl für Molybdat als auch für Wolframat die Potentialkurven für die Titration mit Säure unter Anwendung eines

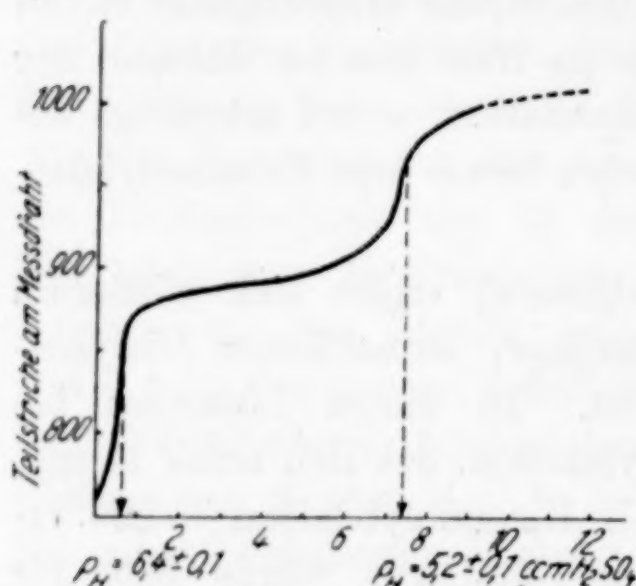


Fig. 1. Potentiometrische Titration von  $Na_2MoO_4$  mit 0,05 n- $H_2SO_4$

Molybdän- bzw. Wolframdrahtes als Indikatorelektrode auf<sup>1)</sup>. Je 40 cm<sup>3</sup> einer n/10-Natriummolybdat- bzw. Natriumwolframatlösung wurden mit 0,05 n-Schwefelsäure bzw. Salpetersäure titriert. Sowohl Natriummolybdat- als auch Natriumwolframatlösung wurden vor Beginn der Titration auf  $p_H = 10,0$  eingestellt.

Bei der potentiometrischen Titration beider Lösungen wurden je zwei große Potentialsprünge beobachtet. Im Falle des Molybdats

trat der erste Potentialsprung bei einem  $p_H$ -Wert von  $6,4 \pm 0,1$  auf, dann verlief die Potentialkurve flach weiter bis zu dem bei etwa  $p_H 5,2$  steil einsetzenden Aufstieg, um dann wieder weiter flach zu verlaufen. Der erste Potentialsprung entspricht dem Übergang des Molybdations in eine höhere Aggregationsstufe; in Übereinstimmung hiermit steht der Befund der Dialyseversuche, daß zwischen  $p_H 7,0$  und 6,0 das Monomolybdation in ein höheres Ion übergeht. Dieselbe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Dialysenmethode und denen der potentiometrischen Titration ergibt sich wieder für den quantitativen Übergang in das Hexamolybdation, der auf Grund der Dialysenmethode zwischen  $p_H 6,0$  und 5,0 erfolgt und durch die

<sup>1)</sup> Über die potentiometrische Titration von Molybdat und Wolframat unter Anwendung von Indikatorelektroden aus Molybdän bzw. Wolfram siehe H. BRINTZINGER u. E. JAHN, Z. analyt. Chem. 94 (1933), 396.



potentiometrische Titration bei etwa  $p_H$  5,2 erfolgend gefunden wird. Das flache Kurvenstück zwischen  $p_H$  6,3 und 5,2 weist aber deutlich darauf hin, daß zwischen dem Monomolybdat- und Hexamolybdation noch ein anderes aggregiertes Ion, sehr wahrscheinlich ein Trimolybdation, vorhanden sein muß. Dafür spricht auch die Größe der bei  $p_H$  6,0 gefundenen Dialysenkoeffizienten, aus denen sich die Ionengewichte 420, 573 und 672 — im Mittel also 555 — errechnen lassen. Die auffallende Uneinheitlichkeit der bei  $p_H$  6,0 erhaltenen Dialysenkoeffizienten bzw. Ionengewichte beweist aber, daß das Trimolybdation im Gleichgewicht mit nennenswerten und dadurch bei der Dialyse in Erscheinung tretenden Mengen des Monomolybdat- und des Hexamolybdations sich befindet.

Der erste Potentialsprung in der Titrationskurve des Natriumwolframat findet bei  $p_H$   $7,2 \pm 0,1$  statt, übereinstimmend mit den Ergebnissen der Dialysenmethode, die zeigen, daß bei  $p_H$  8,0 und 7,5 Monowolframat- und bei  $p_H$  7,0 bis 6,0 Hexawolframation in der Lösung vorliegt, daß also der Übergang zwischen  $p_H$  7,5 und 7,0 sich vollziehen muß. Der zweite weniger steile Potentialanstieg erfolgt bei einem  $p_H$  von etwa 5,2, also zwischen  $p_H$  6,0 und 5,0; auch die Dialysenmethode ergab, daß bei  $p_H$  6,0 noch Hexawolframation, bei  $p_H$  5,0 dagegen schon das Dodekawolframation vorliegt, daß demnach der Übergang vom Hexa- zum Dodekawolframation zwischen diesen beiden  $p_H$ -Werten sich vollziehen muß.

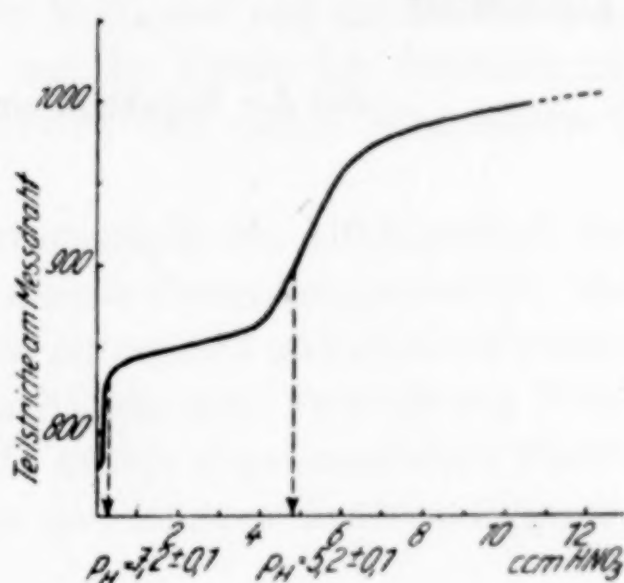


Fig. 2. Potentiometrische Titration von  $Na_2WO_4$  mit 0,05 n- $HNO_3$

### Zusammenfassung

Die Dialysenmethode sowie die potentiometrische Untersuchung ergaben übereinstimmend die Existenz des Monomolybdations in Lösungen mit  $p_H$ -Werten über etwa 6,4, die sehr wahrscheinliche Existenz des Trimolybdations im Gleichgewicht mit nennenswerten Mengen von Hexa- und Monomolybdationen bei  $p_H$ -Werten zwischen etwa 6,4 und 5,2, und die Existenz von Hexamolybdationen bei  $p_H$ -Werten von 5,0—1,5.

Bei den Wolframaten wurde das Vorhandensein von Monowolframation in Lösungen mit  $p_H$ -Werten über etwa 7,2, von Hexawolframation in Lösungen mit  $p_H$ -Werten zwischen etwa 7,2 und 5,2 und von Dodekawolframation in Lösungen mit den  $p_H$ -Werten von 5,0 und 4,5 festgestellt.

Die Existenz einer Zwischenstufe zwischen Mono- und Hexamolybdat, vermutlich eines Trimolybdates, ist somit durch die potentiometrische Titration sichergestellt, die Existenz eines Dodekamolybdates erstmalig nachgewiesen.

**Jena,** *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1935.



## Die in alkalischen Lösungen existierenden Polyvanadationen

Von H. BRINTZINGER und J. WALLACH

Bekanntlich können aus Vanadatlösungen je nach ihrer Wasserstoffionenkonzentration verschiedenartig zusammengesetzte Vanadate gewonnen werden. Solche Vanadatlösungen sind unter Anwendung verschiedener physikalisch-chemischer Methoden auf das Vorhandensein aggregierter Vanadationen bzw. auf die Größe der vorhandenen Ionenaggregate besonders von G. JANDER und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden.

Wir haben vor etwa drei Jahren ebenfalls die Abhängigkeit der Vanadationengewichte von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung mit Hilfe der Dialysenmethode untersucht und glauben unsere Untersuchungsergebnisse als weiteren Beitrag zum Problem der Polyvanadate veröffentlichen zu sollen, da unsere experimentellen Resultate eine Bestätigung der neuerdings gewonnenen Anschauungen zu liefern vermögen.

Unsere Vanadatlösungen wurden hergestellt durch Auflösen von Natriumorthovanadat bzw. Natriummetavanadat in Natriumsulfatlösung. Die Lösungen wurden in bezug auf Vanadat  $\frac{1}{20}$  normal, in bezug auf Natriumsulfat  $\frac{1}{4}$  normal gehalten. Als Außenflüssigkeit für den Dialysator wurde ebenfalls  $\frac{1}{4}$  n-Natriumsulfatlösung angewandt. Der Zusatz von überschüssigem Natriumsulfat erfolgte zu dem Zweck, bei der Diffusion des Natriumvanadats die durch elektrostatische Gründe bedingte gegenseitige Beeinflussung von Kation und Anion auszuschalten; so kann das Vanadation unabhängig von dem ihm zugehörigen Kation durch die Membran diffundieren. Als Membran für die Dialyse diente Cellophan (Qualität 300), die spezifische Oberfläche wurde stets gleich 1 gehalten, der Dialysatorinhalt war 120 cm<sup>3</sup> (neuerdings wird mit wesentlich kleineren Flüssigkeitsmengen gearbeitet), das Volumen der Außenflüssigkeit 16 Liter, die Tempe-

<sup>1)</sup> G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49; **212** (1933), 1; **217** (1934), 65; **219** (1934), 263; **220** (1934), 201; Z. phys. Chem. (A) **168** (1934), 65.

ratur war 18°C konstant, Außen- und Innenflüssigkeit wurden während des Versuchs innig durchgerührt.

Durch Zugabe von Kalilauge bzw. Schwefelsäure wurden die Lösungen auf ganzzahlige  $p_H$ -Werte zwischen 14,0 und 7,0 eingestellt. Der Dialysenkoeffizient in bezug auf Vanadation wurde für jede  $p_H$ -Stufe mindestens sechsmal bestimmt, und zwar mindestens dreimal durch ein- und dreimal durch dreistündige Dialysen. Die Einheitlichkeit der in der Lösung bei den betreffenden  $p_H$ -Werten vorliegenden Vanadationen ergibt sich aus der Konstanz der durch die ein- und dreistündigen Dialysen gefundenen Dialysenkoeffizienten, während das gleichzeitige Vorhandensein zweier oder mehrerer Aggregationsstufen des Vanadations durch die Ungleichheit der nach ein- und dreistündiger Dialyse erhaltenen Dialysenkoeffizienten angezeigt wird. Als Vergleichsion, auf das nach der Gleichung  $\lambda_x \cdot \sqrt{M_x} = \lambda_{CrO_4} \cdot \sqrt{M_{CrO_4}}$  die Vanadationengewichte bezogen wurden, haben wir  $CrO_4$ -Ion gewählt. Die Konzentration der Lösungen an Vanadat  $c_0$ ,  $c_1$  und  $c_3$  wurden bestimmt durch Titration mit n/50-Kaliumpermanganatlösung nach erfolgter Reduktion des Vanadats durch schweflige Säure und Vertreiben des  $SO_2$ -Überschusses durch Kochen unter  $CO_2$ -Atmosphäre.

Die Membran wurde während der ganzen Untersuchung nicht gewechselt.

Die Lösung des Natriumorthovanadats in Natriumsulfatlösung ergab in bezug auf Vanadat  $\lambda_x = 0,300$ , die Lösung des Natriummetavanadats  $\lambda_x = 0,222$ . Die unter genau denselben Bedingungen hinsichtlich Natriumsulfatkonzentration und  $p_H$  durchgeführten Dialysen von  $CrO_4^{2-}$  ergaben  $\lambda_{CrO_4} = 0,421$ . Hieraus ergibt sich, unter der Voraussetzung, daß das Chromation der Zusammensetzung  $CrO_4^{2-}$  mit dem Ionengewicht 116 entspricht, für das in der Lösung des Orthovanadats vorhandene Vanadation ein Ionengewicht von 228 und für das in der Lösung des Metavanadats vorhandene Vanadatation ein Ionengewicht von 416. Das würde heißen, daß in der Lösung von Natriumorthovanadat keine einfachen  $VO_4^{3-}$ -Ionen, sondern  $[VO_4(H_2O)_6]^{3-}$ -Ionen mit dem theoretischen Ionengewicht von 223 enthalten sind, wenn man nicht annehmen will, daß das gefundene Ionengewicht auf ein Pyrovanadation  $V_2O_7^{4-} = 214$  hinweist. Dem in der Lösung des Metavanadats gefundenen Ionengewicht 416 würde das Tetravanadation  $V_4O_{13}^{6-}$  mit dem theoretischen Gewicht 412 recht gut entsprechen.



Die durch Zugabe von Kalilauge bzw. Schwefelsäure auf ein bestimmtes  $p_H$  eingestellten Vanadatlösungen lieferten für jeden  $p_H$ -Wert jeweils einen Dialysenkoeffizienten, der unabhängig davon war, ob die Lösungen unter Zuhilfenahme von Natriumortho- oder -metavanadat hergestellt waren.

Alle untersuchten Lösungen von  $p_H = 14,0$  bis  $7,0$  waren farblos. Nach der Einstellung des  $p_H$ -Wertes ließen wir sämtliche Lösungen vor der Bestimmung der Dialysenkoeffizienten mindestens 7, meist 14 Tage stehen, um die Einstellung des Gleichgewichtes in der Lösung gesichert zu haben. Die nach 7tägigem Stehen erhaltenen Ergebnisse entsprachen völlig denen, die nach 14tägigem Stehen gefunden wurden.

Für die Lösungen mit  $p_H$  14,0 bis 12,2 wurden gleiche und konstante Dialysenkoeffizienten zu 0,300 gefunden, aus denen unter Bezug auf  $\lambda_{CrO_4} = 0,421$  auf die in diesen Lösungen praktisch einheitlich vorhandenen Vanadationen mit dem Gewicht 228 geschlossen werden kann. Dieses Gewicht weist auf das Ion  $[VO_4(H_2O)_6]^{3-} = 223$  oder, was weniger wahrscheinlich ist, auf  $V_2O_7^{4-} = 214$  hin. Das Auftreten eines Aquoions  $[VO_4(H_2O)_6]^{3-}$  ist uns nicht überraschend, nachdem wir sowohl bei den Metall- als auch den Sauerstoffsäureionen eine große Zahl von Aquoionen, insbesondere mit der Koordinationszahl 6 oder ganzen vielfachen von 6 dieser Zahl kennen gelernt haben<sup>1)</sup>.

Die Lösungen, deren  $p_H$  gleich 12 war, zeigten mit der Dauer der Dialyse kleiner werdende, also inkonstante  $\lambda$ -Werte, was auf das gleichzeitige Vorhandensein zweier oder mehr verschieden großer Vanadationen hindeutet; Vanadatlösungen, deren  $p_H$  um 12 liegt, befinden sich also im Zustand des Übergangs von einem Polyvanadation in ein anderes.

Gleiche und konstante Dialysenkoeffizienten  $\lambda = 0,253$  wurden erhalten aus Lösungen mit  $p_H = 11,0$  und  $10,0$ ; hieraus errechnet sich ein Ionengewicht von 320, das einem Pyrovanadation  $[V_2O_7(H_2O)_6]^{4-}$  mit dem theoretischen Gewicht 322 entsprechen würde. Das gefundene Ionengewicht 320 könnte allerdings auch an ein Trivanadation  $V_3O_{10}^{5-} = 313$  denken lassen.

Lösungen vom  $p_H = 9,0$  zeigten wiederum  $\lambda$ -Werte, die einen Gang aufweisen; das bei  $p_H$  11,0 bis 10,0 gefundene Vanadation ist

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. CHARNG RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 113, 317.

also bei  $p_H$  9,0 im Umbau zu einem höher aggregierten Vanadation begriffen.

Aus Lösungen mit den  $p_H$ -Werten von 8,8 bis 7,0 ermittelten wir konstante Dialysenkoeffizienten für Vanadat  $\lambda = 0,222$ , einem Ionengewicht von 416 entsprechend, das auf das Vorhandensein eines Tetravanadations  $V_4O_{13}^{6-}$  mit dem theoretischen Gewicht 412 schließen läßt.

G. JANDER und K. F. JAHR<sup>1)</sup> haben aus dem bei freier Diffusion erhaltenen Diffusionskoeffizienten ebenfalls die Ionengewichte der bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen in der Lösung vorhandenen Vanadationen bestimmt und dabei als Bezugsion das Pentatantalat- bzw. Pentavanadation benützt. Trotzdem die JANDER-schen und unsere Untersuchungen mit Hilfe verschiedener Methoden und unter Benützung ganz verschiedenartiger Bezugsionen ausgeführt wurden, ist die Übereinstimmung der gefundenen Ionengewichte eine ausgezeichnete, wie aus der nachstehenden Übersicht hervorgeht, die sich für Vanadatlösungen von  $p_H$  14,0 bis 7,0 ergibt:

Vanadatlösung mit $p_H$	Ionengewicht gefun- den unter Bezug- nahme auf $V_5O_{16}^{7-}$ (JANDER)	Ionengewicht gefun- den unter Bezug- nahme auf $CrO_4^{2-}$ (BRINTZINGER)	Angenommene Vanadationen mit den Ionengewichten
14,0—12,2	219	228	$[VO_4(H_2O)_6]^{3-}$ 223 oder $V_2O_7^{4-}$ 214
12,0	Umwandlung zu höher aggregiertem Ion	Umwandlung zu höher aggregiertem Ion	—
11,0—10,0	332	320	$[V_2O_7(H_2O)_6]^{4-}$ 322 oder $V_3O_{10}^{5-}$ 313
9,0	Umwandlung zu höher aggregiertem Ion	Umwandlung zu höher aggregiertem Ion	—
8,8—7,0	437	416	$V_4O_{13}^{6-}$ 412

<sup>1)</sup> G. JANDER u. K. F. JAHR, l. c.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1935.



## Über das gelbe Kupfer(I)-Oxyd

Von M. STRAUMANIS und A. ČIRULIS

In der Literatur findet man sehr viele Kupferoxyduldarstellungsmethoden, wobei je nach Methode die Farben der dargestellten Produkte rein gelb, gelborange, orange, rein rot, sogar dunkelrotbraun ausfallen. Es besteht eine starke Meinungsverschiedenheit darüber, ob die gelben Präparate gleich den roten als Oxydul zu betrachten sind oder nicht. In vielen, auch in neueren Lehr- und Handbüchern<sup>1)</sup> wird nur das rote Produkt als Kupfer(1)-Oxyd angesehen, das gelbe und orange dagegen als Kupfer(1)-Hydroxyd.

Bei der Durchsicht der älteren Literatur findet man, daß MITSCHERLICH<sup>2)</sup> das aus Kupfer(1)-Chlorid und Natronlauge dargestellte gelbe Produkt für ein wasserhaltiges Kupfer(1)-Oxyd der Formel  $4\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  hält, dagegen FRÉMY<sup>3)</sup>, auf die leichte Löslichkeit der gelben Verbindung in verdünnten Säuren sich stützend, es als Kupfer(1)-Hydroxyd ansieht. GRÖGER<sup>4)</sup>, der die schwierige Wasserabgabe der gelben Verbindung beobachtet hatte, meint aber, daß es ein wasserhaltiges amorphes Kupfer(1)-Oxyd sei. Derselben Meinung ist auch MOSER<sup>5)</sup>, der die gelbe Verbindung durch Erhitzen im Stickstoffstrom in rotes kristallines Kupfer(1)-Oxyd überführte. Zwar hält er das primär ausfallende, gelb gefärbte Produkt wahrscheinlichweise für Kupfer(1)-Hydroxyd, das dann auch bei tiefen Temperaturen Wasser abgibt und sich in das wasserhaltige, amorphe Kupfer(1)-Oxyd umwandelt.

In letzter Zeit ist von GEBHARD, KÖHLER und KÖRNER<sup>6)</sup> eine Untersuchung erschienen, in der auf röntgenographischem Wege be-

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. Bd. V, 732; K. A. HOFMANN, Lehrb. d. anorgan. Chem. 7. Aufl. (1931), 526.; A. STAVENHAGEN, Lehrb. d. anorgan. Chem. 2. Aufl. (1922) 472.; W. OSTWALD, Grundlinien, 5. Aufl. (1922), 691 u. a. Als unentschieden betrachtet H. REMY, Lehrb. d. anorgan. Chem. Bd. II (1932), 271.

<sup>2)</sup> E. MITSCHERLICH, Journ. prakt. Chem. 19 (1840), 450.

<sup>3)</sup> E. FRÉMY, Ann. chim. phys. [3] 23 (1848), 391.

<sup>4)</sup> M. GRÖGER, Z. anorg. Chem. 31 (1902), 326.

<sup>5)</sup> L. MOSER, Z. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 112.

<sup>6)</sup> F. GEBHARD, R. KÖHLER u. E. KÖRNER, Koll.-Ztschr. 63 (1933), 257.

wiesen wird, daß die in Siedehitze durch Reduktion der FEHLINGschen Lösung mit Glucose, Gelatine oder Zucker dargestellte gelbe Verbindung mit der roten, kristallinen, identisch ist.

Um die Frage endgültig zu klären, wurden in vorliegender Arbeit die einwertigen Oxyde von möglichst großer Reinheit bei Zimmertemperatur und tieferer Temperatur dargestellt und röntgenographisch untersucht.

#### Darstellung des reinen gelben Kupfer(I)-Oxyds

Die Bildung des Kupfer(I)-Hydroxyds ist am ehesten zu erwarten, wenn das einwertige Kupferammoniakkomplex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x\text{OH}$  der Zersetzung unterworfen wird:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x\text{OH} = \text{CuOH} + x \text{NH}_3$  ( $x$  ist meistens = 2). Zu diesem Zweck wurde chlorfreies Cuprihydroxyd in konzentriertem Ammoniak gelöst, die Schale mit der Lösung in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gestellt und die Luft durch sauerstofffreien Stickstoff verdrängt. Die blaue Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Hydrazinhydratlösung bis zum Verschwinden der Farbe reduziert. Nach zweimonatlichem Stehen sammelte sich am Boden der Schale ein schokoladenbrauner Niederschlag. Die Wände der Gefäße waren mit dicken Krusten von Ammonsulfat bedeckt. Die Isolierung des Niederschlags gelang aber nicht, weil nach dem Öffnen des Exsikkators, dank der Gegenwart von Ammoniak, die Flüssigkeit sich sogleich blau färbte. Bei nachfolgender Dekantation wurde dann auch der Niederschlag blaugrün infolge teilweiser Rückwandlung in Cuprihydroxyd. Wird dagegen der Niederschlag ohne Sauerstoffzutritt vom Ammoniak befreit, so kann er sehr bequem getrocknet werden und oxydiert sich nicht mehr.

Es wurde deshalb das Darstellungsverfahren etwas abgeändert. In einen  $250 \text{ cm}^3$  fassenden Destillationskolben, an dessen Hals ein Tropftrichter mit eingeschliffenem Hahn angeschmolzen war, wurden  $200 \text{ cm}^3$  Cuprihydroxydammoniaklösung gegossen. Mit Hilfe eines eingeschmolzenen, bis zum Boden des Kolbens reichenden Glasrohres, das mit einem Glashahn versehen war, wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Aus dem Tropftrichter wurde dann Hydrazinlösung in die Kupferverbindung getropft, bis die Farbe von blau in gelblich umschlug. Um jetzt das Ammoniak zu entfernen, wurde der Wasserstoff des Kolbens durch ein drittes angeschmolzenes Rohr abgepumpt. Die Flüssigkeit fing an zu sieden; später wurde der Kolben, um das Ammoniak vollständiger zu entfernen, auf dem Wasserbade bis zu



30° erwärmt. Nach einiger Zeit fiel ein gelber Niederschlag aus, der die Wände des Kolbens mit einer dünnen Schicht bedeckte. Beim weiteren Evakuieren wurde die Farbe immer dunkler und es sammelte sich zuletzt am Boden des Kolbens ein rotbrauner Niederschlag an. Nach fünfmaliger Dekantation (in demselben Gefäß unter Wasserstoff) mit ausgekochtem destillierten Wasser wurde der Niederschlag mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet (Präparat I). Die Analyse ergab:  $\text{Cu} = 85,6\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 3,5\%$ <sup>1)</sup>.

Auf ganz ähnliche Weise konnte ein gelbes Präparat erhalten werden, indem eine ammoniakalische Lösung von Cuprinitrat mit Hydrazin und zweinormaler Kalilauge unter Stickstoff behandelt wurde. Das reine und trockene Produkt besaß eine gelbe Farbe und war chlor- und nitratfrei (Präparat II).

Nach demselben Verfahren wurde auch die gelbe Verbindung bei niedrigerer Temperatur, etwa  $-20^\circ$ , dargestellt. Hier wurde, mit Ausnahme des Ammoniaks, in methylalkoholischen Lösungen gearbeitet. Der ausgeschiedene Niederschlag war von reingelber Farbe. Dieser wurde, nach Entfernung der Lauge durch Dekantation mit abgekühltem Methanol, mit kaltem Methanol übergossen und in Kälte aufbewahrt (Präparat IIc).

Von älteren Darstellungsmethoden wurde die von BODLÄNDER und STORBECK<sup>2)</sup> verwendet. Die Fällung des Cuprochlorids mit Lauge wurde nach GRÖGER<sup>3)</sup> ausgeführt. Da in Gegenwart von Kalilauge der ausgeschiedene gelbe Niederschlag sich sehr rasch durch Oxydation grau färbte, wurde er in Stickstoffatmosphäre der Dekantation unterworfen, bis die Lauge entfernt worden war.

Die weitere Dekantation erfolgte dann in ausgekochtem destillierten Wasser, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Zuletzt wurde der Niederschlag auf einem Porzellanfiltertiegel abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (Präparat III). Es besaß eine orangegelbe Farbe und enthielt Spuren von Chlor (im Gegensatz zu Präparat II). Die Analyse ergab:  $\text{Cu} = 86,5\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 2,45\%$ , also Werte, die MOSER auch gefunden hatte.

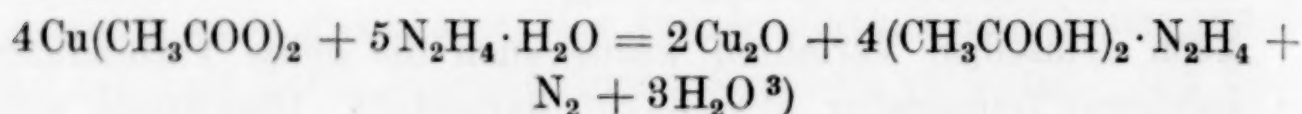
<sup>1)</sup> Das Kupfer wurde nach der neuen und bequemen Methode von A. TAURINSCH, Z. analyt. Chem. **97** (1934), 27 bestimmt, das Wasser durch Trocknen im sauerstofffreien Stickstoffstrom.

<sup>2)</sup> G. BODLÄNDER u. O. STORBECK, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 7.

<sup>3)</sup> M. GRÖGER, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 326.

Die gelbe Verbindung wurde auch aus Kupfersulfat, Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge nach MOSER's<sup>1)</sup> Angaben dargestellt. Zur weiteren Untersuchung gelangte es im aufgeschlammten Zustande. Die wäßrige Aufschlammung besaß eine reingelbe Farbe (Präparat IVb).

Die beste Reindarstellungsmethode des gelben Kupfer(1)-Oxyds schien diejenige von FOGEL<sup>2)</sup> zu sein, nach welcher die Kupferacetatlösung mit schwefliger Säure reduziert wird. Doch die ausgeschiedene gelbe Verbindung war nicht Kupfer(1)-Oxyd, sondern Cuprosulfit. Es gelingt aber leicht, gelbes Kupfer(1)-Oxyd herzustellen, wenn man zu konzentrierter Kupferacetatlösung (50 cm<sup>3</sup>) 3—5 cm<sup>3</sup> 20%ige Hydrazinhydratlösung hinzufügt. Die Farbe der Flüssigkeit wird zuerst grün, es entweicht Stickstoff, und beim Stehenlassen scheidet sich gelbes oder gelboranges Kupfer(1)-Oxyd nach folgender Gleichung aus:



Der Niederschlag kann an der Luft, dank der schwach alkalischen Reaktion, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Ausbeute: 5 g. Wie, in nassem, so auch in trockenem Zustande besitzt es eine gelborange Farbe (Präparat V). Die Analysen zweier Präparate ergaben:

- I. Cu = 87,9%; H<sub>2</sub>O = 1,4% (orange gelbes)  
 II. Cu = 88,1%; H<sub>2</sub>O = 0,7% (oranges).

#### Röntgenographische Untersuchung

Die von uns dargestellten, auch die in der Literatur beschriebenen gelben Verbindungen, enthalten nicht mehr als 3,5% Wasser, während reines Kupfer(1)-Hydroxyd 11,18% Wasser und 78,91% Kupfer enthalten müßte. Das beweist, daß hier im besten Falle nur ein Gemisch von Kupfer(1)-Oxyd mit etwa 25% Hydroxyd vorliegt, wenn man nur letzterem den Wassergehalt zuschreibt. Die dunkleren Präparate enthalten noch weniger Wasser.

Da auf rein chemischem Wege nicht sicher unterschieden werden kann, ob das Wasser im Präparat adsorbiert ist oder ob ein Hydroxyd vorliegt, so wurden von allen dargestellten Präparaten, gelben sowie orangen, braunen und roten, DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen her-

<sup>1)</sup> L. MOSER, Z. anorg. u. allg. Chem. **105** (1919), 114.

<sup>2)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. **5 I** (1909), 732.

<sup>3)</sup> Ein Hydrazinüberschuß muß vermieden werden, weil sonst die Reduktion bis zum metallischen Kupfer geht.



gestellt. Als Vergleichssubstanz wurde rotes kristallines Kupfer(1)-Oxyd verwendet, welches durch Reduktion der FEHLING'schen Lösung mit Glucose in Siedehitze erhalten worden war. Mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet, ergab es 88,54% Cu, statt der theoretischen 88,82%. Der genaueste Gitterkonstantenwert, der in der Literatur für Kupfer(1)-Oxyd zu finden ist, scheint derjenige von NEUBURGER<sup>1)</sup> zu sein:  $4,252 \pm 0,002$  Å. Unser Präparat ergab dagegen, in guter Übereinstimmung, den Wert gleich  $4,256 \pm 0,002$ .

Weiter wurden Aufnahmen mit getrockneten Pulvern und auch mit solchen in Wasser aufgeschlammten und in Markröhrchen eingefüllten hergestellt, da nach MOSER durch Kalilauge gefällte Produkte höchstwahrscheinlich Kupfer(1)-Hydroxyd sind. Das Erhitzen der gelben getrockneten Pulver im Vakuum bei 700° lieferte rote bis violettrote Produkte, welche ebenfalls röntgenographisch untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle der Röntgenaufnahmen des Kupfer(1)-Oxyds

Kameradurchmesser 57,4 mm; Cu-K-Strahlung; Bestimmung der Gitterkonstanten nach dem Verfahren von STRAUMANIS und MELLIS<sup>2)</sup>. Röntgeneinrichtung und Kamera von H. SEEMANN. Es wurden alle einigermaßen sichtbaren Linien vermessen

Nr.	Darstellungsweise aus	Zustand des Präparats	Aussehen	Zahl der vorhand. Linien	Gitterkonstante in Å	Mittelwert aus
I	Cuproammoniakkomplex	trocken	rotbraun	11	4,23	letzten 8 Linien
II	Cuprinitrat, Hydrazin und Kalilauge	trocken	gelb	6	4,26	allen Linien
IIa	desgl.	geglüht	violettrot	{ 22 21	{ 4,2570 4,2579	letzten 5 Linien letzten 5 Linien
IIb	desgl.	Wasseraufschlamm.	gelb	5	4,25	allen Linien
IIc	desgl.	Aufschlammung in Kälte dargest.	gelb	5	4,25	allen Linien
III	Cuprochlorid u. Kalilauge	trocken	orange gelb	6	4,25	allen Linien
IVb	Cuprisulfat, Hydroxylamin und Kalilauge	Wasseraufschlamm.	gelb	6	4,26	allen Linien
V	Cupriacetat u. Hydrazinhydrat	trocken	orange gelb	9	4,26	allen Linien
Va	desgl.	geglüht	violettrot	20	4,2549	letzten 6 Linien
Vb	desgl.	Wasseraufschlamm.	gelb	8	4,26	allen Linien
VI	FEHLING'scher Lösung u. Glucose beim Kochen	trocken	rein rot	19	4,2564	letzten 4 Linien
VIa	desgl.	geglüht	violettrot	21	4,26	letzten 6 Linien

<sup>1)</sup> M. NEUBURGER, Z. Kristallogr. **77** (1931), 169.

<sup>2)</sup> M. STRAUMANIS u. O. MELLIS, Z. Physik, **94** (1935), 184; vgl. auch M. STRAUMANIS u. C. STRENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 306.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzen die auf verschiedenem Wege dargestellten, und in verschiedenem Zustande untersuchten Präparate dieselbe Gitterkonstante. Die kleinen Abweichungen sind als Folge der Fehler anzusehen, die bei der Vermessung der bei manchen Präparaten verbreiterten Linien entstehen. Aus der Gleichheit der Gitterkonstante folgt natürlich der identische Aufbau aller untersuchten Präparate. Der Unterschied zwischen den gelben und roten Präparaten liegt somit nicht in der Folge der Interferenzlinien, sondern er liegt in der Zahl und Breite der Linien. Die hellgelben Präparate, vor allem die bei niedrigen Temperaturen hergestellten (Präparat IIc, dann IIb, IVb, Vb) liefern nur einige (5—9) niedrig indizierte Linien, die höher indizierten fehlen ganz oder sie sind sehr breit. Die Schärfe der Linien und deren Zahl nimmt aber um so mehr zu, je röter die Farbe des Präparats ist. Mit ausgeglühten Oxyden (Präparat IIa, Va, auch VIa) erhält man schon sehr scharfe Aufnahmen. Auch durch einfaches Trocknen der gelben Präparate erhöht sich schon die Zahl der Linien, wie aus der Tabelle ersichtlich. In den Arbeiten von SCHERRER, LAUE und BRILL ist gezeigt worden, wie man aus der Halbwertsbreite der Interferenzlinien die mittlere Teilchengröße des Präparates berechnen kann. In Ermangelung eines Mikrophotometers konnten wir solche Berechnungen nicht durchführen; es lassen sich aber qualitativ die Ergebnisse der Betrachtung unserer Filme dahin zusammenfassen, daß aus den Aufnahmen zweifellos ein Zusammenhang zwischen der Farbe der Präparate und der Teilchengröße gefolgert werden kann: je heller (gelber) die Farbe der Oxyde, um so kleiner die Größe der Teilchen.

**Riga**, Analytisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1935.